Nr. 455251

ION GH. TĂNASE
IULIA DAVID

ION IONECI
CRISTINA MĂTĂCHESCU

METODE INSTRUMENTALE DE ANALIZA

III. CULEGERE DE PROBLEME

EDITURA UNIVERSITĂȚII BUCUREȘTI
1995

BIBLIOTECA CENTRALĂ
UNIVERSITARĂ
București
Cota II 455 251
Inventar 800461

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

M64392
121467

Ion Gh. Tănase
Iulia David

Ion Ioneci
Cristina Mătăchescu

METODE INSTRUMENTALE DE ANALIZĂ

Partea a III-a
Culegere de probleme

EDITURA UNIVERSITĂŢII BUCUREŞTI
- 1995 -

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Biblioteca Centrală Universitară
BUCUREŞTI
Cota III 455251
Inventar 800461

III 455251

RMI 132

Referenţi ştiinţifici: Prof. dr. Constantin Pătroescu
Conf. dr. Valerică Dumitrescu

Toate drepturile sunt rezervate Editurii Universităţii Bucureşti. Orice reproducere sau traducere, fie şi parţială, precum şi contrafacerile de orice tip intră sub incidenţa Codului Penal.

ISBN-973-575-006-6

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Cuprins

Introducere 5

Capitolul 1 - Echilibre cu transfer de electroni. Reacții redox 7

1.1. Reducători și oxidanți 7

1.2. Reacții între reducători și oxidanți 7

1.3. Potențialul de electrod. Ecuația lui Nernst 10

1.4. Factorii care influențează potențialele de electrod. Exemple practice de calcul 13

1.4.1. Efectul concentrației asupra potențialului de electrod 14

1.4.2. Efectul formării precipitatelor sau complecșilor asupra potențialelor de electrod 15

1.4.3. Efectul pH-ului asupra potențialului de electrod 16

1.5. Probleme 18

1.6. Echilibre redox în sisteme eterogene. Celule electrochimice 21

1.7. Tensiunea celulei electrochimice și variația energiei libere 28

1.8. Constanta de echilibru 36

1.9. Probleme 48

Capitolul 2 - Metode electrometrice de analiză 63

2.1. Principiul operațional al metodelor electrochimice de analiză 63

2.2. Potențiometria directă 63

2.3. Probleme 81

2.4. Titrări potențiometrice 98

2.5. Probleme 105

2.6. Amperometria 110

2.7. Probleme 113

2.8. Polarografia și voltametria 117

2.9. Probleme 117

2.10. Coulometria 133

2.11. Probleme 136

2.12 Conductometria 139

2.13. Probleme 143

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Capitolul 3 - Metode spectrometrice de analiză 149
3.1. Aspecte generale. Exemple rezolvate 149
3.2. Probleme 187
Capitolul 4 - Spectrometria de raze X 214
4.1. Aspecte generale 214
4.2. Probleme 215
Capitolul 5 - Spectrometria de masă 217
5.1. Aspecte generale 217
5.2. Probleme 217
Bibliografie 220
Anexe 221

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

INTRODUCERE

Metodele instrumentale de analiză ocupă în prezent un loc deosebit de important în activitatea de analiză chimică și de control al calității,desfășurate în laboratoarele industriale, ale institutelor de cercetări și ale centrelor de cercetări din universitați, astfel că însușirea bazelor teoretice și experimentale contribuie în mare măsură la bună pregătire a studenților din facultățile de profil chimic și biochimic. De asemenea, dezvoltarea tehnologică în toate domeniile, a impus cu necesitate creșterea exigenței dezvoltării actuale a chimiei analitice, lucru care reclamă cunoașterea multilaterală și aprofundată a fenomenelor care stau la baza metodelor instrumentale de analiză, ca de altfel a tuturor metodelor de analiză, precum și înțelegerea corectă a influenței tuturor factorilor care determină realizarea în bune condiții a analizelor chimice, indiferent de scopul în care sunt efectuate.

Având în vedere aceste considerente generale,cât și necesitatea dezvoltării cu maximum de randament a metodelor instrumentale de analiză în perspectiva evoluției și perfecționării lor, prin intermediul lucrării "Metode instrumentale de analiză" partea a-III-a "Culegere de probleme", autorii și-au propus abordarea unor modalități de rezolvare a analizelor chimice realizate pe cale instrumentală sub formă de probleme care constituie de fapt aplicații practice ale cunoștiințelor acumulate, referitoare la metodele instrumentale de analiză.

Lucrarea cuprinde un număr de aproximativ 480 de probleme, atât rezolvate cât și propuse spre rezolvare,conținutul problemelor propuse fiind complex, cu referiri la toate capitolele abordate în cursul de "Metode instrumentale de analiză" destinat studenților Facultății de Chimie. Materialul este împărțit în cinci capitole: Echilibre cu transfer de electroni. Reacții redox; Metode electrometrice de analiză; Metode spectrometrice de analiză; Spectrometria de raze X; Spectrometria de masă; încheindu-se cu patru tabele anexe care cuprinde constante analitice necesare în rezolvarea problemelor, culese din literatura de

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

specialitate. În introducerea capitolelor și subcapitolelor este prezentată o scurtă tratare a noțiunilor teoretice necesare rezolvării problemelor din capitolul respectiv.

Abordardarea unui număr mare de probleme variate și de complexitate diferită face ca lucrarea să fie accesibilă studenților din facultățile de profil chimic dar și chimiștilor, și biochimiștilor din industrie și cercetare, profesorilor de chimie, etc.

Conf. dr. I. Tănase

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

CAPITOLUL I

Echilibre cu transfer de electroni. Reacţii redox

1.1 Reducători şi oxidanţi.

Echilibrele cu transfer de electroni sunt echilibre de tipul :

$$\text{Donor} \Leftrightarrow \text{Acceptor} + \pi, \qquad (1.1)$$

în care particula de schimb caracteristică, π, în cazul acesta este electronul. Donorul de electroni poartă denumirea de reducător şi se notează prescurtat "Red", iar acceptorul de electroni poartă denumirea de oxidant şi se notează prescurtat "Ox" şi deci, echilibrul general (1.1) devine:

$$\text{Red} \Leftrightarrow \text{Ox} + ze^- \qquad (1.2)$$

Echilibrul (1.2) defineşte cuplul oxidant-reducător , sau cuplul redox. Asemănător echilibrelor cu transfer de protoni, în acest caz unui oxidant (acceptor) îi corespunde un reducător conjugat. Astfel, în echilibrul (1.3)

$$Ce^{3+} \Leftrightarrow Ce^{4+} + e^- \qquad (1.3)$$

ionul Ce^{4+} este oxidantul, iar Ce^{3+} este reducătorul său conjugat, iar în echilibrul (1.4)

$$Ag \Leftrightarrow Ag^+ + e^- \qquad (1.4)$$

argintul metalic Ag este reducătorul conjugat al ionului Ag^+ care joacă rolul de oxidant. Prin urmare, reacţiile (1.3) şi (1.4) considerate de la stânga la dreapta sunt reacţii de oxidare şi corespund deci la o pierdere de electroni, iar când sunt considerate de la dreapta la stânga sunt evident reacţii de reducere şi deci corespund unui câştig de electroni.

1.2. Reacţii între reducători şi oxidanţi

Asemănător protonilor, electronii nu pot exista liberi în soluţie. Pentru ca un reducător să poată ceda unul sau mai mulţi electroni, este necesar ca în soluţie să existe o specie chimică capabilă să accepte aceşti electroni, deci să existe în prezenţă un oxidant. Pentru a justifica această necesitate de primă importanţă, pentru înţelegerea proceselor de oxido-reducere, se va considera reducătorul Red_1, care cedând z electroni se transformă în oxidantul conjugat Ox_1. Echilibrul redox propriu acestui cuplu Ox_1/Red_1 va fi scris:

$$Red_1 \Leftrightarrow Ox_1 + ze^- \qquad (1.5)$$

Deoarece cei z electroni schimbaţi nu pot exista liberi, echilibrul (1.5) nu are o semnificaţie fizică reală. Cei z electroni trebuie deci să fie

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

fixaţi de oxidantul unui alt cuplu Ox_2/Red_2. Se poate scrie şi pentru acest cuplu echilibrul:

$$Ox_2 + ze^- \Leftrightarrow Red_2 \qquad (1.6)$$

Echlibrul (1.6) este de asemenea lipsit de semnificaţie fizică, dacă este considerat independent de echilbrul (1.5). Însumând cele două echilibre (1.5) şi (1.6), operaţie justificată în realitate de inexistenţa electronilor liberi în soluţie, se obţine:

$$Red_1 + Ox_2 \Leftrightarrow Ox_1 + Red_2 \qquad (1.7)$$

Rezultă deci, că numai echilibrul (1.7) are o semnificaţie fizică reală. El reprezintă reacţia dintre un oxidant şi un reducător. Echilibrul (1.7) poate fi scris desfăşurat, pentru cazul general:

$$a\,Red_1 \Leftrightarrow a\,Ox_1 + ze^-$$
$$b\,Ox_2 + ze^- \Leftrightarrow b\,Red_2$$
$$\text{----------}$$
$$a\,Red_1 + b\,Ox_2 \Leftrightarrow a\,Ox_1 + b\,Red_2 \qquad (1.8)$$

Tendinţa oxidanţilor de a fixa electroni este diferită în funcţie de structura electronică a acestora. Cu cât un oxidant fixează mai uşor electroni, cu atât el este un oxidant mai tare. Cu cât un reducător cedează mai uşor electroni cu atât el este reducător mai tare. În mod analog, un oxidant care fixează cu greutate electroni este un oxidant slab, sau un reducător care cedează cu greutate electroni este un reducător slab. Într-un cuplu oxidant-reducător conjugat, cu cât oxidantul este mai puternic cu atât reducătorul este mai slab şi invers. Astfel, în cuplul (1.9)

$$Ti^{3+} \Leftrightarrow Ti^{4+} + e^- \qquad (1.9)$$

ionul Ti^{3+} este un reducător puternic în timp ce ionul Ti^{4+} este un oxidant slab, iar în cuplul (1.10):

$$F^- \Leftrightarrow 1/2\,F_2 + e^- \qquad (1.10)$$

ionul F^- este un reducător slab în timp ce F_2 este un oxidant puternic.

Pentru a caracteriza tăria oxidanţilor şi reducătorilor, se defineşte constanta echilibrului cu schimb de electroni. Astfel pentru echilibrul general:

$$Red_1 \Leftrightarrow Ox_1 + e^- \qquad (1.11)$$

$$K' = \frac{[Ox_1]\cdot e^-}{[\mathrm{Re}\,d_1]} \qquad (1.12)$$

Având în vedere că în soluţie nu pot exista electroni liberi, constanta K', definită prin relaţia (1.12) are un caracter absolut şi nu poate fi determinată experimental. Din această cauză, se va face apel la constantele relative care în realitate vor juca acelaşi rol. Pentru aceasta se va alege un cuplu de referinţă: Red_0/Ox_0:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$Red_0 \Leftrightarrow Ox_0 + e^- \quad (1.13)$$

pentru care se scrie constanta absolută:

$$K'_0 = \frac{[Ox_0] \cdot e^-}{[Red_0]} \quad (1.14)$$

Scriind acum relaţia semnificativă din punct de vedere fizic:

$$Red_1 + Ox_0 \Leftrightarrow Ox_1 + Red_0 \quad (1.15)$$

se defineşte constanta de echilibru:

$$K' = \frac{[Ox_1] \cdot [Red_0]}{[Red_1] \cdot [Ox_0]} = \frac{K'_1}{K'_0} \quad (1.16)$$

şi logaritmând relaţia (1.16) rezultă:

$$pK = pK'_1 - pK'_0 \quad (1.17)$$

Drept cuplu de referinţă se consideră echilibrul:

$$H^+ + e^- \Leftrightarrow 1/2\, H_2 \quad (1.18)$$

pentru care K'_0 este considerată în mod convenţional egală cu 1 în orice mediu şi la orice temperatură. În aceste condiţii, constanta echilibrului real (1.15) este egală cu constanta cuplului considerat (1.11), raportată la constanta cuplului de referinţă (1.18). Constanta relativă K capătă astfel o semnificaţie bine definită şi devine măsurabilă experimental.

Reacţia cu transfer de electroni între două cupluri oarecare 1 şi 2 exprimată prin ecuaţia

$$Red_1 + Ox_2 \Leftrightarrow Ox_1 + Red_2 \quad (1.19)$$

poate fi deci descompusă prin raportarea fiecăruia din cupluri la cuplul de referinţă:

$$Red_1 + Ox_0 \Leftrightarrow Ox_1 + Red_0 \qquad (K_1) \quad (1.20)$$

$$Red_0 + Ox_2 \Leftrightarrow Ox_0 + Red_2 \qquad (K_2) \quad (1.21)$$

constanta globala a echilibrului (1.19) fiind deci:

$$K = K_1/K_2 \quad (1.22)$$

sau după logaritmare:

$$pK = pK_1 - pK_2 \quad (1.23)$$

Constantele K_1 şi K_2 caracterizează cuplurile 1 şi 2 considerate (implicit tăria oxidanţilor sau a reducătorilor respectivi), iar constanta K va caracteriza interacţiunea dintre cele două cupluri. Cu cât constanta K a unui cuplu este mai mare, cu atât oxidantul aparţinând cuplului este mai slab, iar reducătorul este mai puternic. Luând în considerare echilibrul (1.19) se poate observa că pe măsură ce constanta globală K este mai mare ($K_1 > K_2$) echilibrul este deplasat spre dreapta şi invers. Cunoscând deci valorile

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

constantelor relative ale cuplurilor angajate in reacţie, se poate intui sensul în care se desfaşoară o reacţie redox şi se poate chiar calcula măsura în care această reacţie modifică concentraţiile iniţiale $[Red_1]$ şi $[Ox_2]$ în $[Ox_1]$ şi $[Red_2]$.

1.3.Potenţialul de electrod. Ecuaţia lui Nernst.

Reacţiile de oxido-reducere luate în discuţie mai sus presupun intrarea în joc a electronilor. Transferul de electroni între participanţii la aceste reacţii se poate face în două moduri: (1) în fază omogenă, aceasta costituind calea chimică de producere a reacţiilor de oxido-reducere; (2) în fază eterogenă, într-o celulă electrochimică la interfaţa electrod-soluţie, aceasta constituind calea fizico-chimică sau calea electrochimică. Aceşti electroni pot fi puşi în evidenţă prin mijloace fizice şi anume prin măsurarea tensiunii electromotoare a unei celule electrochimice. Celula electrochimică este un sistem format din minimum doi electrozi (materiale solide sau lichide caracterizate prin conducţie de tip electronic) imersaţi într-un fond electrolitic (caracterizat prin conducţie electrică de tip ionic).

Dacă atât oxidantul cât şi reducătorul dintr-un cuplu redox sunt prezenţi simultan în soluţia (fondul electrolitic) din celula electrochimică, de exemplu :

$$Ce^{3+} \Leftrightarrow Ce^{4+} + e^- \qquad (1.24)$$

rolul fazei conductoare îl poate lua un electrod confecţionat dintr-un metal nobil (inert faţă de soluţie), de exemplu Pt, Pd sau Au. Un astfel de electrod introdus într-o soluţie ce conţine ioni de Ce^{3+} şi Ce^{4+}, va juca un rol de suport al electronilor angajaţi în echilibrul (1.24) căpătând un potenţial ε. Acest potenţial se numeşte potenţial redox (sau de oxido-reducere) si este proporţional cu pe^- prin factorul 2,303RT/zF.Se poate scrie deci:

$$\varepsilon = \frac{2.303RT}{zF} pe^- \qquad (1.25)$$

în care : R este constanta universală a gazelor; F este constanta lui Faraday; T este temperatura absolută în grade Kelvin; z este numărul de electroni implicaţi în procesul redox.

Ecuaţia lui Henderson, particularizată pentru cuplurile redox:

$$pe^- = pK + \log\frac{[Ox]}{[Red]} \qquad (1.26)$$

devine pentru cuplul Ce^{4+}/Ce^{3+}:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\varepsilon = \frac{2.303RT}{zF} pK + \frac{2.303RT}{zF} \log \frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]} \qquad (1.27)$$

sau

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]} \qquad (1.28)$$

în care ε^0 este o constantă caracteristică cuplului redox considerat, proporţională cu constanta echilibrului redox şi denumită potenţial redox standard. Sub forma redată de relaţia (1.28), expresia potenţialului mai poartă denumirea şi de relaţia lui Nernst.

Generalizată pentru echilibrul:

$$Red \Leftrightarrow Ox + ze^- \qquad (1.29)$$

relaţia lui Nernst ia forma:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[Ox]}{[\mathrm{Re}\, d]} \qquad (1.30)$$

sau trecând la logaritm zecimal, la temperatura de 25°C:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{0.05916}{z} \log \frac{[Ox]}{[\mathrm{Re}\, d]} \qquad (1.31)$$

Termodinamica chimică demonstrează că potenţialele redox sunt în realitate funcţie de activităţile speciilor chimice Ox şi Red nu direct de concentraţiile lor. Prin urmare, relaţia (1.31) trebuie scrisă sub forma:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{0.05916}{z} \log \frac{a_{Ox}}{a_{\mathrm{Re}\, d}} \text{ sau}$$

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{0.05916}{z} \log \frac{[Ox] \cdot \gamma_{Ox}}{[\mathrm{Re}\, d] \gamma_{\mathrm{Re}\, d}} \qquad (1.32)$$

În chimia analitică se urmăreşte însă determinarea concentraţiilor si nu a activităţilor şi deci relaţia (1.31) este de preferat. Pentru a face ca relaţia (1.31) să fie utilizabilă practic, este necesar ca echilibrul redox: Red $\Leftrightarrow$ Ox + ze^-, să aibă loc în soluţie, în prezenţa unui electrolit suport, indiferent faţă de acest echilibru şi în concentraţie predominantă faţă de concentraţiile speciilor Ox şi Red, astfel încât tăria ionică a soluţiei să fie constantă şi determinată de acest electrolit. În astfel de condiţii, coeficienţii de activitate γ_{Ox} şi γ_{Red} rămân constanţi şi raportul lor poate fi înglobat alături de termenul ε^0 din relaţia (1.32):

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{0.05916}{z}\log\frac{\gamma_{Ox}}{\gamma_{Red}} + \frac{0.05916}{z}\log\frac{[Ox]}{[Red]} \qquad (1.33)$$

sau

$$\varepsilon = \varepsilon^{0'} + \frac{0.05916}{z}\log\frac{\gamma_{Ox}}{\gamma_{Red}} \qquad (1.34)$$

unde

$$\varepsilon^{0'} = \varepsilon^0 + \frac{0.05916}{z}\log\frac{\gamma_{Ox}}{\gamma_{Red}}$$

se numeşte potenţial standard aparent sau formal şi are o valoare dată la o anumită tărie ionică. Relaţia (1.34) are deci valabilitate la o anumită tărie ionică ca şi $\varepsilon^{0'}$. Cu ajutorul relaţiei (1.34) se poate determina raportul speciilor [Ox]/[Red], dacă se măsoara ε şi se cunoaşte in prealabil $\varepsilon^{0'}$. Astfel de măsurări sunt folosite în analiza volumetrică bazată pe reacţii redox.

Analizând relaţia (1.30) se poate observa că în timp ce potenţialul ε depinde de concentraţiile speciilor Ox si Red, ε^0 este o constantă. La deducerea acestei relaţii s-a arătat că ε^0 este proporţional cu constanta de echilibru a cuplului redox şi el poate caracteriza tăria oxidanţilor şi reducătorilor. Cunoscând valorile ε^0 se pot compara între ei oxidanţii sau reducătorii şi se poate prevedea care sunt reacţiile posibile între aceştia. Este necesar deci ca potenţialele ε^0 să fie determinate experimental. Din relaţia (1.30) se poate vedea că pentru o soluţie în care [Ox] = [Red], ε = ε 0. Măsurând potenţialul pentru o astfel de soluţie, se poate determina în principiu potenţialul standard ε^0. În realitate nu există nici o metodă care să permită măsurarea potenţialului unui electrod, ci se pot măsura numai diferenţele de potenţial între doi electrozi care fac parte dintr-o celulă electrochimică. Din această cauză măsurările de potenţial redox se fac cu celule electrochimice de tipul:

$$Pt|H_2\ (p_{H_2} = 1{,}00\ atm)|\ H^+\ (a_{H^+} = 1.00)||\ Ox, Red|\ Pt$$

Semicelula (1) Semicelula (2)

În semicelula (1) are loc reacţia

$$H^+_{(soluţie)} + e^- \Leftrightarrow 1/2\ H_{2(gaz)} \qquad (1.35)$$

pentru care se scrie expresia potenţialului redox:

$$\varepsilon = \varepsilon^0_{H^+,H_2} + \frac{RT}{F}\ln\frac{[H^+]}{(p_{H_2})^{1/2}} \qquad (1.36)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

în care p_{H_2} este presiunea parțială a hidrogenului gazos în celulă. Prin convenție $\varepsilon^0_{H^+,H_2} = 0$ deoarece $\varepsilon^0_{H^+,H_2} = 2.303\frac{RT}{F} pK_0$ ($K_0 = 1$; $pK_0 = 0$)

În condițiile: $p_{H_2} = 1{,}00$ atm și $[H^+] = 1$ mol L^{-1},

$$\varepsilon_1 = \varepsilon^0_{H^+,H_2} = 0 \qquad (1.37)$$

Semicelula (1) se numește electrod standard de hidrogen și potențialul electrodului de Pt este egal cu $\varepsilon^0_{H^+,H_2} = 0$. Pentru semicelula (2) este valabilă relația (1.32), care exprimă potențialul electrodului de Pt introdus în soluția în care se află oxidantul și reducătorul unui cuplu. Se poate scrie deci:

$$\varepsilon_2 = \varepsilon^0 + \frac{RT}{zF}\ln\frac{[Ox]}{[Red]} \qquad (1.38)$$

Diferența de potențial dintre cei doi electrozi ai celulei va fi deci calculată din relațiile (1.37) și (1.38) astfel:

$$\varepsilon_{cel} = \varepsilon_2 - \varepsilon_1 = \varepsilon^0 + \frac{RT}{zF}\ln\frac{[Ox]}{[Red]} \qquad (1.39)$$

Măsurând diferența de potențial (tensiunea celulei) și potențialul electrodului de hidrogen în condiții standard fiind egal cu zero, tensiunea măsurată reprezintă însuși potențialul electrodului de platină introdus în semicelula (2) care conține cuplul redox. Acest potențial este măsurat în raport cu electrodul standard de hidrogen. Dacă în semicelula (2) se introduce o soluție în care [Ox] = [Red], $\varepsilon = \varepsilon^0$ se măsoară direct potențialul standard al cuplului redox în raport cu electrodul standard de hidrogen. În acest mod se pot măsura toate potențialele standard ale diferitelor cupluri redox care se pot aranja în ordinea mărimii lor. În anexa 1 sunt prezentate potențialele standard și formale de electrod pentru o serie de cupluri redox adesea întâlnite în practică.

1.4. Factori care influențează potențialele de electrod. Exemple practice de calcul.

Potențialul de electrod, ε, al unui anumit cuplu redox depinde de temperatura de lucru și de activitățiile speciilor implicate în cuplu. Activitățile speciilor pot fi influențate de tăria ionică a soluției, prezența agenților complexanți, pH, natura solventului etc.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

1.4.1.Efectul concentraţiei asupra potenţialului de electrod.

Relaţia între potenţialul de electrod al unei semireacţii redox şi activitate, respectiv concentraţie, a fost discutată în secţiunea 1.3 fiind descrisă de ecuaţia lui Nernst.

Astfel, pentru o reacţie generală cu transfer de electroni de forma:

$$aA + bB \Leftrightarrow cC + dD \qquad (1.40)$$

ecuaţia lui Nernst are forma :

$$\varepsilon = \varepsilon^0 - \frac{RT}{zF}\ln\frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} = \varepsilon^0 - \frac{RT}{zF}\ln\frac{\gamma_C^c \cdot \gamma_D^d}{\gamma_A^a \cdot \gamma_B^b} - \frac{RT}{zF}\ln\frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \qquad (1.41)$$

Exemplul 1. Să se calculeze potenţialele de electrod ale următoarelor sisteme electrochimice:

(a) Pt| MnO_4^- (0,225 M), Mn^{2+} (2,25 10^{-4} M), H^+ (0,115 M)

(b) Pt| $Cr_2O_7^{2-}$ (1,15 10^{-4} M), Cr^{3+} (1,15 10^{-3} M), H^+ (0,100 M)

Linia verticală indică interfaţa între electrodul de Pt şi soluţie, parantezele semnifică concentraţiile speciilor implicate în semicelule iar coeficienţii de activitate sunt egali cu unitatea.

Rezolvare

(a) Ecuaţia semi-reacţiei de reducere (prin convenţie semi-reacţiile sunt scrise ca reacţii de reducere pentru ecuaţia lui Nernst) este:

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \Leftrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$

pentru care ecuaţia lui Nernst devine:

$$\varepsilon = \varepsilon^0_{MnO_4^-,Mn^{2+}} - \frac{0.05916}{5}\log\frac{[Mn^{2+}]}{[MnO_4^-]\cdot[H^+]^8}$$

$$\varepsilon = +1.500 - \frac{0.05916}{6}\log\frac{2.25\cdot10^{-4}}{0.225\cdot(0.115)^8}$$

ε = + 1,500 - 0,0534 = + 1,446 V.

(b) Ecuaţia pentru reacţia de reducere din sistemul considerat este:

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \Leftrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O,$$

pentru care ecuaţia lui Nernst se va scrie:

$$\varepsilon = \varepsilon^0_{Cr_2O_7^{2-},Cr^{3+}} - \frac{0.05916}{6}\log\frac{[Cr^{3+}]^2}{[Cr_2O_7^{2-}][H^+]^{14}}$$

$$\varepsilon = 1.330 - \frac{0.05916}{6}\log\frac{(1.15\cdot10^{-3})^2}{(1.15\cdot10^{-4})(0.1)^{14}} = 1.330 - 0.1189 = 1.2110$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Exemplul 2. Să se scrie ecuaţia lui Nernst pentru următoarele semi-reacţii:

a) $Cu^{2+} + Br^- + e^- \Leftrightarrow CuBr$

b) $PbO_2 + 4H^+ + 2e^- \Leftrightarrow Pb^{2+} + 2H_2O$

c) $CdS + 2H^+ + 2e^- \Leftrightarrow Cd + H_2S$

d) $Zn + 4CN^- \Leftrightarrow [Zn(CN)_4]^{2-} + 2e^-$

e) $NO_2^- + H_2O + e^- \Leftrightarrow NO + 2HO^-$

f) $Hg_2Cl_2 + 2e^- \Leftrightarrow 2Hg + 2Cl^-$

Rezolvare

a) $$\varepsilon = \varepsilon^0_{CuBr,Cu} - 0.05916 \log \frac{1}{[Cu^{2+}][Br^-]}$$

b) $$\varepsilon = \varepsilon^0_{PbO_2,Pb} - \frac{0.05916}{2} \log \frac{[Pb^{2+}]}{[H^+]^4}$$

c) $$\varepsilon = \varepsilon^0_{CdS,Cd} - \frac{0.05916}{2} \log \frac{p_{H_2S}}{[H^+]^2}$$

d) $$\varepsilon = \varepsilon^0_{[Zn(CN)_4]^{2-},Zn} - \frac{0.05916}{2} \log \frac{[CN^-]^4}{[Zn(CN)_4^{2-}]}$$

e) $$\varepsilon = \varepsilon^0_{NO_2^-,NO} - \frac{0.05916}{1} \log \frac{p_{NO} \cdot [OH^-]^2}{[NO_2^-]}$$

f) $$\varepsilon = \varepsilon^0_{Hg_2Cl_2,Hg} - \frac{0.05916}{2} \log \frac{[Cl^-]^2}{1}$$

1.4.2. Efectul formării precipitatelor sau complecşilor asupra potenţialelor de electrod.

Uneori, una dintre speciile implicate într-o semi-reacţie poate forma un precipitat sau un complex şi ca urmare potenţialul şi tăria oxidantă a sistemului se modifică. În general, în complexarea a doi constituenţi ai unui cuplu, dacă specia oxidată formează complecşi mai stabili decât specia redusă, potenţialul şi tăria sistemului descresc.

Exemplul 3. Să se calculeze potenţialele de electrod pentru următoarele sisteme:

a) $Ag|Ag^+(10^{-3}\ M)$;

b) $Ag|AgBr, Br^-(1\ M)$;

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

c) $Ag|[Ag(NH_3)_2]^+$ (10^{-3}M), NH_3(1M).

Se consideră situaţia în care activităţile sunt egale cu concentraţiile.

Rezolvare:

a) Pentru acest sistem avem:

$$\varepsilon = \varepsilon^0_{Ag^+/Ag} + 0.05916 \log[Ag^+] =$$

$$= 0.7994 + 0.05916 \log(1 \cdot 10^{-3}) = 0.7994 - 0.1774$$

$$\varepsilon = 0.6220V$$

b) La acest sistem, concentraţia ionilor Ag^+ este dictată de produsul de solubilitate al AgBr: $[Ag^+] = Kps_{(AgBr)}/[Br^-] = 5\ 10^{-13}$ M, pentru care :

$$\varepsilon = 0.7994 + 0.05916 \log(5 \cdot 10^{-13}) = 0.7994 - 0.7276$$

$$\varepsilon = 0.0719V$$

Se poate observa că datorită precipitării ionilor Ag^+, potenţialul şi puterea oxidantă a sistemului Ag^+/Ag descresc.

c) Se poate observa aici că NH_3 se află în exces şi concentraţia complexului va fi neglijabilă, iar constanta de instabilitate este:

$$K_{inst} = 5.9 \cdot 10^{-18} = \frac{[Ag^+](1.00)^2}{1 \cdot 10^{-3}}$$

de unde $[Ag^+] = 5{,}9\ 10^{-11}$ M, şi deci

$$\varepsilon = 0.7994 + 0.05916 \log(5.9 \cdot 10^{-11}) = 0.7994 - 0.6051$$

$$\varepsilon = 0.1942V$$

Şi aici se poate observa că datorită complexării Ag^+, potenţialul ε şi puterea oxidantă scad.

1.4.3 Efectul pH-ului asupra potetialului de electrod.

Uneori ionii H^+ sau HO^- participă la o semi-reacţie şi potenţialul de electrod va fi modificat cu pH-ul soluţiei. De exemplu, pentru semi-reacţia:

$$Ox + mH^+ + ze^- \Leftrightarrow Red \qquad (1.42)$$

ecuaţia lui Nernst se scrie sub forma:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Red}}{a_{Ox} \cdot a_{H^+}^m} = \varepsilon^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Red}}{a_{Ox}} + \frac{m}{z} \cdot \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} \qquad (1.43)$$

sau

$$\varepsilon = \varepsilon^0 - \frac{0.05916}{z} \log \frac{a_{Red}}{a_{Ox}} - \frac{m}{z} 0.05916 pH \qquad (1.44)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Din ecuaţia (1.44) reiese că potenţialul de electrod este o funcţie de pH-ul soluţiei. Datorită acestei dependenţe a potenţialului ε de pH-ul soluţiei, gradul de deplasare al reacţiei, şi uneori direcţia, pot fi modificate prin modificarea pH-ului soluţiei.

Exemplul 4. Dacă pH-ul unei soluţii este crescut cu 2 unităţi care va fi modificarea şi în ce sens, a potenţialului de electrod corespunzător următoarelor cupluri redox? a) MnO_4^- - MnO_2; b) MnO_4^- - Mn^{2+}; c) H_3AsO_4 - H_3AsO_3; d) NO_3^- - HNO_2;

Rezolvare::

a) Din ecuaţia (1.44) reiese că atunci când pH-ul soluţiei este crescut cu 2 unităţi, potenţialul de electrod scade cu (m/z) 0,05916 2 = 0,1183 m/z volţi. În cazul cuplului MnO_4^- - MnO_2, avem semi-reacţia:

$$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \Leftrightarrow MnO_2 + 2H_2O,$$

iar potenţialul de electrod descreşte cu (0,1183 4)/3 = 0.1577V

b) Semi-reacţia pentru acest sistem va fi:

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \Leftrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O,$$

iar potenţialul de electrod scade cu (0,1183 8)/5 = 0,1893 V

c) Pentru acest sistem semi-reacţia va fi

$$H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e^- \Leftrightarrow H_3AsO_3 + 2H_2O$$

iar potenţialul de electrod scade cu (0,1183 2)/2 = 0,1183 V

d) Semi-reacţia va fi:

$$NO_3^- + 3H^+ + 2e^- \Leftrightarrow HNO_2 + H_2O$$

iar potenţialul de electrod scade cu (0,1183 3)/2 = 0,1774 V

Exemplul 5. Se dau semi-reacţiile:

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \Leftrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \Leftrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O,$$

Dacă concentraţia fiecărui ion, cu excepţia H^+, este de 1 mol L^{-1} să se calculeze concentraţia ionilor de hidrogen la care tăriile oxidante ale celor două sisteme devin egale. Să se efectueze calculul pentru cazul când concentraţiile celorlalţi ioni sunt 5 10^{-3} mol L^{-1}.

Rezolvare:

Potenţialul semicelulei corespunzătoare primei semi-reacţii este dat de ecuaţia:

$$\varepsilon_1 = \varepsilon^0_{MnO_4^-,Mn^{2+}} - \frac{0.05916}{5} \log \frac{[Mn^{2+}]}{[MnO_4^-]\cdot[H^+]^8}$$

iar cel corespunzător celei de a doua semi-reacţii, de ecuaţia:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\varepsilon_2 = \varepsilon^0_{Cr_2O_7^{2-},Cr^{3+}} - \frac{0.05916}{6}\log\frac{[Cr^{3+}]^2}{[Cr_2O_7^{2-}][H^+]^{14}}$$

În vederea egalării tăriilor oxidante, este necesar ca $\varepsilon_1 = \varepsilon_2$
Înlocuind valorile potențialelor standard și pe cele ale concentrațiilor cunoscute, se obține:

$$1.510 - \frac{0.05916}{5}\log\frac{1}{[H^+]^8} = 1.330 - \frac{0.05916}{6}\log\frac{1}{[H^+]^{14}}$$

de unde: $\log[H^+] = 4,149$ și deci $[H^+] = 1,41\ 10^4$ mol L^{-1}.
Evident, $[H^+] = 1.41\ 10^4$ mol L^{-1} nu poate fi obținută experimental și calculele ilustrează că cele două sisteme nu pot avea tării oxidante egale în condițiile date. Pentru situația în care concentrațiile celorlalți ioni sunt de $5\ 10^{-3}$ mol L^{-1}, avem:

$$1.510 - \frac{0.05916}{5}\log\frac{5\cdot10^{-3}}{5\cdot10^{-3}\cdot[H^+]^8} = 1.330 - \frac{0.05916}{6}\log\frac{(5\cdot10^{-3})^2}{5\cdot10^{-3}[H^+]^{14}}$$

de unde: $\log[H^+] = 3,673$ și deci $[H^+] = 4,72\ 10^3$ mol L^{-1}.
Observația de mai sus rămâne valabilă și în aceste condiții.

1.5. *Probleme*

1. Să se calculeze potențialul de electrod pentru un electrod de Ag imersat în:
a) O soluțiede $AgNO_3$ 0,0150 M;
b) O soluție de KSCN 0,0150 M, care este saturată cu AgSCN;
c) O soluție de K_2CrO_4 0,0150 M, saturată cu Ag_2CrO_4;
d) O soluție de NH_3 0,0150 M, care conține $[Ag(NH_3)_2]^+$;
e) O soluție de NaCN 0,0150 M care conține $Ag(CN)_2^-$ 0,020 M.

2. Să se calculeze potențialul de electrod pentru un electrod de plumb imersat în:
a) O soluție de $Pb(NO_3)_2$ 0,0350 M;
b) O soluție de Na_2SO_4 0,0350 M care este saturată cu $PbSO_4$;
c) O soluție de $Na_2C_2O_4$ 1 M care conține $[Pb(C_2O_4)_2]^{2-}$ 0,0640 M;(β_2 pentru $[Pb(C_2O_4)_2]^{2-}$este $3,2\ 10^{-6}$)
d) O soluție de KI 0,0350 M saturată cu PbI_2.

3. Să se calculeze potențialul unui electrod din platină imersat într-o soluție care conține:
a) $V_2(SO_4)_3$ 0,0600 M și VSO_4 0,0250 M;

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

b) Na_2SeO_4 0,0175 M în H_2SeO_4 0,0347 M şi $HClO_4$ 2 10^{-4} M;
c) H_2S 0,0253 M, $HClO_4$ 0,100 M, saturată cu S;
d) H_2S 0,0253 M, $HClO_4$ 1 10^{-5}M şi saturată cu S;
e) I_2 0,00325 M, IO_3^- 0,0146 M şi care se află la pH = 8,00;
f) $Hg_2(NO_3)_2$ 0,00267 M şi $Hg(NO_3)_2$ 0,00932 M.

4. Să se calculeze potenţialul unui electrod din platină imersat într-o soluţie care conţine:
a) $K_2Cr_2O_7$ 0,0315 M, $Cr_2(SO_4)_3$ 0,0196 M şi HClO4 0,100M;
b) $U(SO_4)_2$ 0,0675 M, UO_2SO_4 0.167 M şi $HClO_4$ 0,0100 M;
c) $U(SO_4)_2$ 0,0675 M, UO_2SO_4 0,167 M şi se află la pH = 7,00;
d) Cl^- 0,0426 M şi saturată cu Cl_2 la o presiune parţială de 0,0100 atm;
e) BrO_3^- 0,0456 M saturată cu Br_2 în $HClO_4$ 0,0277 M;
f) ICl_2^- 0,123 M, KIO_3 0,0683 M şi KCl 0,100 M la pH = 3,25.

5. Să se aranjeze următoarele specii chimice în ordinea scăderii tăriei lor reducătoare: Ce^{3+}, K, Cl^-, Ni, H_2S, Br^-, I^-, H_3AsO_3.

6. Să se aranjeze următoarele specii chimice în ordinea scăderii puterii lor oxidante: $S_2O_8^{2-}$, MnO_4^-, $Cr_2O_7^{2-}$, H_2O_2, Ca^{2+}, Cu^{2+}, K^+, HClO.

7. Să se calculeze potenţialele standard corespunzătoare următoarelor semi-reacţii:
a) $[Ni(NH_3)_4]^{2+} + 2e^- \Leftrightarrow Ni + 4NH_3$;
b) $Mn(OH)_2 + 2e^- \Leftrightarrow Mn + 2OH^-$.

8. În reacţia chimică

$$A_{Ox} + 5B_{Red} \Leftrightarrow A_{Red} + 5B_{Ox},$$

numărul de oxidare al speciei B creşte cu o unitate .Să se calculeze diferenţa minimă dintre potenţialele standard $\varepsilon^0_A - \varepsilon^0_B$, astfel încât reacţia să se desfăşoare în proporţie de 99,9%.

9. Ştiind că $\varepsilon^0_{Ag+,Ag} = +0,7994V$ şi $Kps_{(AgI)} = 8,5\ 10^{-17}$, să se calculeze valoarea lui $\varepsilon^0_{AgI,Ag}$.

10. Ştiind că $\varepsilon^0_{Pb2+,Pb} = -0,126V$ şi $Ksp_{(PbSO4)} = 1,3\ 10^{-18}$, să se calculeze valoarea lui $\varepsilon^0_{PbSO4,Pb}$.

11. Ştiind că $\varepsilon^0_{Ag+,Ag} = +0,7994V$ şi $Kps_{(Ag2S)} = 1,3\ 10^{-50}$, să se calculeze ε^0 pentru semi-reacţia: $Ag_2S + 2e^- \Leftrightarrow 2Ag + S^{2-}$.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

12. Din valorile potențialului standard $\varepsilon^0_{Hg_2Cl_2,Hg}$ pentru electrodul normal (standard) de calomel și electrodul saturat de calomel, să se calculeze solubilitatea molară a KCl în apă la 25°C.

13. Să se calculeze potențialul standard de reducere pentru semi-reacția:

$$Cu(OH)_2 + 2e^- \Leftrightarrow Cu + 2OH^-,$$

date fiind: $Ksp_{[CuOH)2]} = 1{,}6\ 10^{-19}$ și $\varepsilon^0_{Cu^{2+},Cu} = 0{,}337V$.

14. Să se calculeze potențialele standard de reducere corespunzătoare următoarelor semi-reacții:

a) $ClO_4^- + 8H^+ + 7e^- \Leftrightarrow 1/2Cl_2 + 4H_2O$

din valorile potențialelor standard de reducere corespunzătoare următoarelor semi-reacții:

$$ClO_4^- + 2H^+ + 2e^- \Leftrightarrow ClO_3^- + H_2O;\ \varepsilon^0_{ClO_4^-,ClO_3^-} = +1{,}190V$$

$$ClO_3^- + 6H^+ + 5e^- \Leftrightarrow 1/2Cl_2 + 3H_2O;\ \varepsilon^0_{ClO_3^-,Cl_2} = +1{,}400V$$

b) $[(CH_3COO)_2Hg] + 2e^- \Leftrightarrow Hg + 2CH_3COO^-$,

știind că $K_{inst\ [(CH_3COO)_2Hg]} = 4\ 10^{-9}$.

c) $[HgY]^{2-} + 2e^- \Leftrightarrow Hg + Y^{4-}$,

unde Y^- este anionul acidului etilendiaminotetraacetic (EDTA) și constanta de stabilitate a complexului este $6{,}3\ 10^{21}$.

15. Să se calculeze potențialele următoarelor celule folosind activitățile:

a) $Ag|AgNO_3$ (0,100 M);

b) $Ag|AgNO_3$ (0,100 M), KNO_3 (0,175 M)

16. Câte grame de $CrCl_3$/L trebuie adăugate unei semi-celule ce conține $K_2Cr_2O_7$ 0,200 M și HCl 1,00 M, al cărui potențial trebuie să fie +1,140V?

17. Să se calculeze potențialul de electrod pentru un electrod de argint imersat în:

a) O soluție de KI 0,050 M care este saturată cu AgI;

b) O soluție obținută prin amestecarea a 50 mL $AgNO_3$ 0,080 M și 50 mL KI 0,050 M;

c) O soluție obținută prin amestecarea a 50 mL $AgNO_3$ 0,050 M și 50 mL KI 0,080M;

d) O soluție ce conține $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ 0,001 M și $S_2O_3^{2-}$ 1,00 M.

18. Să se calculeze potențialul unui electrod de platină imersat într-o soluție:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

a) preparată prin amestecarea a 25 mL Ce^{4+} 0,100M şi 50 mL Fe^{2+} 0,100 M;
b) preparată prin amestecarea a 40 mL KI 0,250 M şi 10 mL H_2O_2 0,010 M cu pH = 1.50.

19. Să se convertească fiecare din potenţialele de electrod în potenţiale faţă de electrodul saturat de calomel:
a) $Zn^{2+} + 2e^- \Leftrightarrow Zn$, $\varepsilon^0 = -0{,}763V$
b) $Ce^{4+} + e^- \Leftrightarrow Ce^{3+}$, $\varepsilon^0 = +1{,}280V$
c) $Sn^{2+} + 2e^- \Leftrightarrow Sn$, $\varepsilon^0 = -0{,}136V$.

20. Să se calculeze potenţialul standard de electrod pentru următoarea semi-celulă electrochimică:

Ag, AgI|KI (a_{I^-} = 1,00 M)

cunoscând valoarea produsului de solubilitate şi a potenţialului standard de electrod pentru $Ag|Ag^+$ (vezi anexe).

21. Care va fi agentul oxidant cel mai puternic dintre următoarele specii chimice aflate în condiţii standard (activităţile egale cu unitatea): HNO_3, Se, UO_2^{2+}, Cl_2, H_2SO_3 şi MnO_2?
22. Care va fi agentul reducător cel mai puternic dintre următoarele specii chimice aflate în condiţii standard (activităţile egale cu unitatea): Se, Sn^{4+}, Cr^{2+}, Mg^{2+} şi $Fe(CN)_6^{4-}$.

23. Să se aranjeze următoarele specii chimice în ordinea descreşterii tăriei oxidante: $Fe(CN)_6^{3-}$, Fe^{3+}, $Ag(CN)_2^-$ (în KCN 1 M), F_2, H^+, (în acid 1 M), Ce^{4+} (în H_2SO_4 1 M), Cd^{2+}, O_2, (în acid 1 M), Cr^{3+}.

24. Să se aranjeze următoarele specii chimice în ordinea descreşterii tăriei reducătoare: Cl^-, Fe^{2+}, Ni, Ag (în KI 1 M), V^{2+}, Pb, Ti^{3+}, (în acid 1 M), $Na_2S_2O_3$, KI, H_2 (în acid 1 M).

1.6. Echilibre redox în sisteme eterogene. Celule electrochimice.

În chimia analitică sunt utilizate în mare măsură echilibrele eterogene formate din două faze. În marea majoritate a acestor sisteme una din faze este o soluţie apoasă, iar a doua fază este formată fie dintr-un compus solid insolubil în apă, fie dintr-un compus lichid nemiscibil cu apa.

Echilibrele cu transfer de electroni se pot realiza în fază omogenă (calea chimică)şi în sistem eterogen (calea fizico-chimică) când se produce

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

un transfer de electroni între electrod şi soluţie. Electronii sunt cedaţi de către electrod când soluţia conţine un oxidant, electrodul jucând rol de reducător, iar în cazul unei soluţii de reducător electrodul preia electronii de la reducătorul din soluţie, el jucând rolul de oxidant de acestă dată. Această modalitate reprezintă calea fizică de producere a oxidării sau reducerii şi poartă denumirea de reacţie electrochimică. Prin urmare, o reacţie electrochimică este o reacţie cu transfer de electroni care se produce la suprafaţa unui electrod (interfaţa electrod-soluţie), deci în mediu eterogen, transferul putând fi o oxidare sau o reducere.

Spre deosebire de reacţiile chimice de oxido-reducere reacţiile electrochimice pot fi controlate pe cale fizică în sensul că pot fi provocate, întreţinute sau înlăturate cu ajutorul curentului electric prin intermediul electrozilor, aceştia funcţionând drept suport al particulei caracteristice de schimb, electronul. Ansamblul fenomenelor şi transformărilor fizico-chimice care se produc la interfaţa electrod-soluţie sub acţiunea curentului electric când electrodul este imersat într-o soluţie de electrolit, se numeşte proces de electrod.

Specia chimică (ion, radical sau moleculă) capabilă să se reducă sau să se oxideze pe suprafaţa unui electrod se numeşte specie electroactivă, iar spaţiul în care se produc procesele de electrod poartă denumirea de celulă electrochimică. Prin urmare, celula electrochimică este un sistem eterogen care constă din doi sau mai mulţi electrozi caracterizaţi prin conducţie electrică de tip electronic, legaţi prin intermediul unui conductor caracterizat prin conducţie electrică de tip ionic (soluţie de electrolit, topitură salină sau solid de tip oxidic). În circuitul exterior celula electrochimică este conectată la o sursă de curent continuu, când funcţionează ca celulă electrolitică (consumator de energie electrică) sau ca producător de energie, când funcţionează ca celulă galvanică sau pilă electrochimică.

Pentru a se putea exprima structura unei celule electrochimice s-a stabilit o modalitate de scriere prescurtată folosind în acest scop simbolurile chimice, pentru identificarea componenţilor chimici ai celulei, virgula (,), o bară verticală (|) şi două bare verticale (||). În acestă notaţie, virgula separă doi componenţi chimici din aceeaşi fază, o bară verticală semnifică suprafaţa de separare dintre două faze care nu dezvoltă un potenţial electric, iar două bare verticale semnifică suprafaţa de separare dintre două faze care dezvoltă un potenţial electric. Activităţile sau concentraţiile componenţilor chimici sunt indicate în paranteză. Dacă în celula electrochimică este implicată şi o fază gazoasă ea va fi scrisă alăturat elementului sau conductor. Spre exemplificare celulele electrochimice prezentate în fig. 2,

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

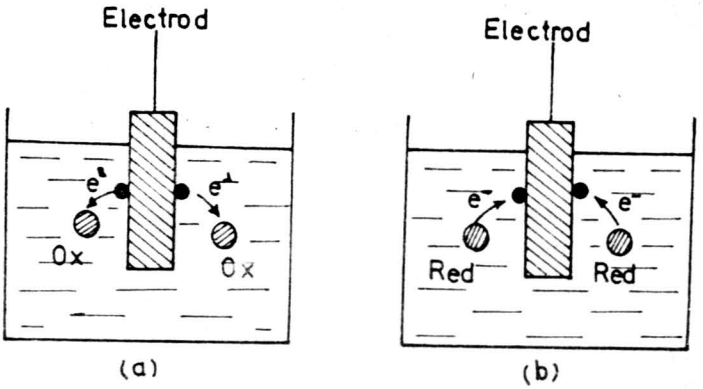


Figura 1. Calea fizică de producere a reacţiilor cu transfer de electroni în sistem eterogen.

în scris vor fi reprezentate astfel:

$Zn|Zn^{2+}, Cl^{-}$ (C, M)|AgCl, Ag (1.45)

$Pt|H_2$ (1 atm)$|H^{+}, Cl^{-}$ (C, M)|AgCl, Ag (1.46)

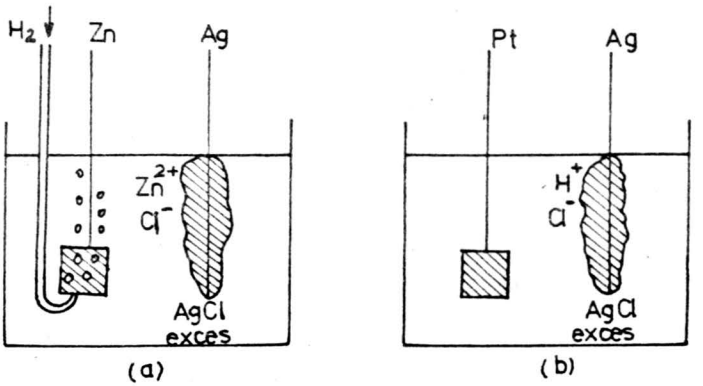


Figura 2. Celule electrochimice tipice: a) Zn metalic şi un fir metalic de Ag acoperit cu AgCl, imersaţi într-o soluţie de $ZnCl_2$; b) fir sau plăcuţă din Pt şi un fir de Ag acoperit cu AgCl într-o soluţie de HCl în care se barbotează H_2.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Celula electrochimică este un sistem electrochimic eterogen consumator de energie electrică care constă din minimum doi electrozi şi un mediu de reacţie (fondul electrolitic), care conţine reactantul dizolvat (specia electroactivă). Materialul din care se confecţionează electrozii celulei poate fi un metal, un semiconductor sau diverse varietăţi de grafit şi trebuie să posede o conducţie de tip electronic spre deosebire de mediul de reacţie (ansamblul solvent/solvenţi-electrolit suport), care trebuie să posede o conducţie de tip ionic.

Luând în considerare celula cu doi electrozi, aceasta poate fi reprezentată schematic împreună cu circuitul său exterior ca în figura 3 şi în scris astfel:

$$Pt|H^+, Cl^- (C, M)|Pt \qquad (1.47)$$

Prin convenţie semicelula anod se scrie în stânga şi constituie electrodul pozitiv (+), pe suprafaţa căruia se produce oxidarea. Semicelula catod se va scrie în dreapta, reprezentând electrodul negativ (-), pe suprafaţa căruia are loc reducerea.

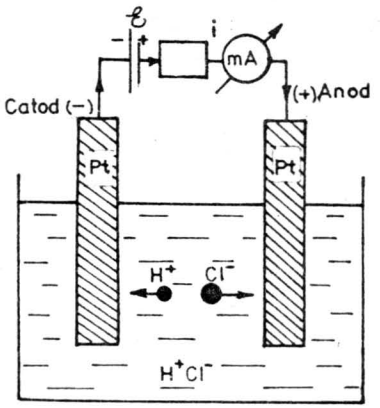


Figura 3. Celula electrolitică cu doi electrozi.

Reacţia electrochimică globală este compusă din cele două semi-reacţii de la cei doi electrozi. Fiecare semi-reacţie corespunde diferenţei de potenţial aplicată celulei electrolitice respectiv potenţialului interfacial la electrodul corespunzător.

În cele mai multe cazuri este importantă doar una dintre aceste reacţii iar electrodul la suprafaţa căruia se produce se numeşte electrod de lucru sau electrod indicator. Cealaltă se standardizează folosind un electrod realizat din două faze cu compoziţie constantă, denumit electrod de

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

referință. Electrodul standard de hidrogen (ESH), sau electrodul normal de hidrogen (ENH), la care toți componenții au activitatea egală cu unitatea, reprezentat prin semi-celula:

$$Pt|H_2\ (p = 1{,}00\ atm)|H^+(a_{H^+} = 1{,}00) \qquad (1.48)$$

a fost primul electrod de referință acceptat pe plan internațional pentru măsurarea variației potențialului electrodului indicator.

De obicei potențialele sunt măsurate și citate în raport cu alți electrozi de referință decât ENH, care nu este convenabil din punct de vedere experimental. Cei mai folosiți electrozi de referință sunt:electrodul de argint-clorură de argint:

$$Ag, AgCl|Cl^- \qquad (1.49)$$

și electrodul saturat de calomel:

$$Hg|Hg_2Cl_2|Cl^-, K^+\ (sat.\ în\ apă) \qquad (1.50)$$

Datorită compoziției constante a electrodului de referință potențialul său se menține constant în anumite condiții. În experimentele electrochimice se spune că se observă, se măsoară sau se controlează potențialul electrodului de lucru în raport cu cel al electrodului de referință. Astfel, dacă într-o primă aproximație simplificatoare se consideră că toate fenomenele implicate într-un proces de electrod (reacții electrochimice de oxidare sau de reducere și transportul de masă în soluție) au loc cu viteze infinit mari, atunci la introducerea unui electrod inert (de exemple, de Au sau Pt) într-o soluție care conține sistemul redox:

$$Ox + ze^- \underset{(2)}{\overset{(1)}{\Leftrightarrow}} Red \qquad (1.51)$$

va avea loc un schimb de electroni între electrod și speciile chimice din soluție (oxidant sau reducător), stabilindu-se un echilibru care corespunde la viteze egale de desășurare a reacției în ambele sensuri. După stabilirea echilibrului, care se face instantaneu (date fiind condițiile impuse inițial) concentrațiile de oxidant și reducător rămân invariabile. În această situație electrodul va avea un potențial care se numește potențial de electrod sau potențial de echilibru, descris de ecuația lui Nernst:

$$\varepsilon_e = \varepsilon^0 + \frac{RT}{zF}\log\frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \qquad (1.52)$$

în care ε^0 este -potențialul standard de electrod, mărime specifică cuplului redox considerat.

Dacă acestui electrod i se aplică din exterior un $\varepsilon' = \varepsilon_{echilibru}$, echilibrul inițial este perturbat și va avea loc un schimb de electroni între speciile chimice din soluție și electrod, ε' fiind diferit de $\varepsilon_{echilibru}$ inițial, rezultă că

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

schimbul de electroni are loc până în momentul în care raportul [Ox]/[Red] din relația (1.53) capătă valoarea corespunzătoare lui ε′ impus, pentru a satisface această relație.

$$\varepsilon' = \varepsilon^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[Ox]}{[\mathrm{Re}\, d]} \qquad (1.53)$$

Astfel, prin conducerea potențialului electrodului de lucru către valori mai negative decât potențialul de echilibru, $\varepsilon_{echilibru}$, energia electronilor din electrodul de lucru crește și eventual aceștia vor atinge un nivel energetic destul de înalt pentru a ocupa stări vacante pe speciile din electrolit. În această situație apare o curgere de electroni de la electrod către soluție - curentul de reducere (figura 4a). Similar, energia electronilor poate fi coborâtă prin impunerea unui potențial mai pozitiv decât potențialul de echilibru și în unele puncte de pe electrod electronii solutului vor găsi o stare energetică mai favorabilă și se vor transfera aici. Trecerea lor de la soluție la electrod constituie apariția curentului de oxidare.

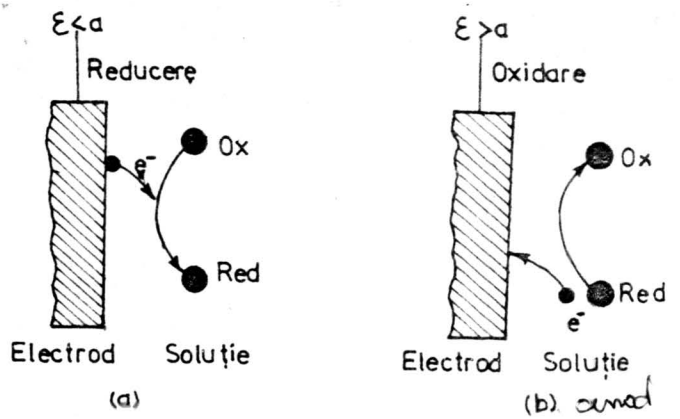


Figura 4. Reprezentarea schematică a unei reacții de reducere (a), respectiv de oxidare (b), care se poate realiza la suprafața unui electrod indicator.

Potențialele critice la care apar aceste procese sunt în primă instanță dictate de potențialele standard, ε^0, caracteristice speciilor chimice din sistem, susceptibile a le suferi. În general, dacă potențialul unui electrod este deplasat de la valoarea sa de echilibru, când curentul său este nul, spre

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

valori mai negative ale potențialelor, specia electroactivă care va fi redusă prima (presupând că toate reacțiile de electrod sunt rapide) este oxidantul din cuplul cu potențialul standard ε^0 cel mai puțin negativ (cel mai pozitiv). Dacă potențialul electrodului este deplasat de la valoarea corespunzătoare curentului nul, $\varepsilon_{echilibru}$, spre potențiale mai pozitive, specia chimică care va fi oxidată prima este reducătorul din cuplul cu potențialul standard ε^0 cel mai puțin pozitiv (sau cel mai negativ).

Desigur, aceste prevederi se bazează pe considerații termodinamice, dar cineticile lente de reacție pot preveni apariția unei reacții cu viteză semnificativă în regiunea de potențiale în care ε^0 sugerează că reacția ar fi posibilă. Prin urmare, din cele de mai sus rezultă că orice specie chimică capabilă de a se oxida poate reacționa în principiu la anod și de asemenea, orice specie chimică capabilă de a se reduce poate reacționa în principiu la catod. Pot reacționa la anod sau la catod atât ionii cât și moleculele neutre. Dacă în soluție există mai multe specii oxidabile, aceea al cărei potențial redox standard, ε^0, este cel mai negativ, se oxidează prima la anod, iar dacă în soluție există mai multe specii reductibile, aceea al cărei potențial redox standard este cel mai mare (mai pozitiv) se reduce prima la catod.

Celula galvanică este un sistem electrochimic eterogen care constă din doi electrozi imersați într-un fond electrolitic solid sau lichid cu conducție ionică capabil să producă energie electrică pe baza unei reacții electromotric active care decurge spontan și care constituie suma reacțiilor de electrod. În figura 5. este reprezentată schematic o celulă galvanică,

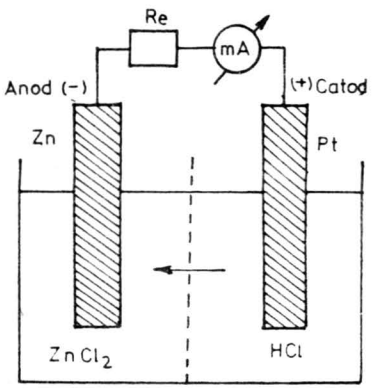


Figura 5. Reprezentarea schematică a unei celule galvanice.

care în scris poate fi reprezentată astfel:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$Zn|Zn^{2+}, Cl^- (C_1, M)||H^+, Cl^- (C_2, M)|Pt \quad (1.54)$$

sau

$$Zn|ZnCl_2||HCl\ (C, M)|Pt \quad (1.55)$$

iar semi-reacţiile care se produc pe suprafaţa celor doi electrozi cât şi reacţia globală, vor fi:

$$\text{la anod: } Zn \Rightarrow Zn^{2+} + 2e^- \quad \text{(oxidare)} \quad (1.56)$$

$$\text{la catod: } 2H^+ + 2e^- \Rightarrow H_2\uparrow \quad \text{(reducere)} \quad (1.57)$$

$$\text{global: } Zn + 2H^+ \Rightarrow Zn^{2+} + H_2\uparrow \quad (1.58)$$

1.7. Tensiunea unei celule electrochimice şi variaţia energiei libere

Pe durata funcţionării unei celule electrochimice, pe suprafaţa electrozilor se formează sau se neutralizează ioni sau se modifică sarcina acestora. Acestor procese cu transfer de electroni li se aplică legea lui Farday în sensul că pentru fiecare echivalent gram transformat se consumă sau se eliberează un Faraday de electricitate. Lucrul mecanic maxim produs pe durata funcţionării unei celule electrochimice depinde de tensiunea celulei în stare de echilibru. Variaţia energiei libere Gibbs, ΔG, pentru o reacţie chimică este o măsură a lucrului mecanic termodinamic consumat pentru ca reacţia să se producă. Variaţia energiei libere pentru o reacţie electrochimică dintr-o celulă electrochimică este legată de tensiunea de echilibru a celulei prin ecuaţia:

$$\Delta G_{cel} = -zF\varepsilon_{cel} \quad (1.59)$$

Prin convenţie termodinamică, reacţia din celula electrochimică este spontană atunci când ε_{cel} este pozitivă şi ΔG este negativă. Dacă ε_{cel} este negativă şi ΔG este pozitivă, reacţia nu este spontană aşa cum s-a arătat mai sus şi decurge favorabil în sens invers. O celulă electrochimică se află la echilibru atunci când ε_{cel} şi ΔG sunt nule.

Atât variaţia energiei libere a unei reacţii electrochimice cât şi tensiunea unei celule electrochimice pot fi considerate ca variaţie a energiei libere standard ΔG_{cel}^0 şi respectiv tensiune standard a celulei ε_{cel}^0 când toţi reactanţii şi produşii de reacţie sunt în stare standard, adică atunci când sunt definiţi printr-o activitate egală cu unitatea, cele două fiind legate prin relaţia:

$$\Delta G^0_{cel} = -zF\,\varepsilon^0_{cel} \quad (1.60)$$

Pentru reacţia electrochimică generală care se produce în cele două semi-celule ale unei celule electrochimice:

$$aA + ze^- \Leftrightarrow cC$$

$$bB \Leftrightarrow ze^- + dD$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$aA + bB \Leftrightarrow cC + dD \qquad (1.61)$$

variaţia energiei libere, ΔG_{cel} poate fi legată de variaţia energiei libere standard, ΔG^0_{cel}, prin intermediul izotermei de reacţie a lui Van't Hoff:

$$\Delta G_{cel} = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} \qquad (1.62)$$

unde a semnifică activităţile constituienţilor implicaţi în reacţia din celulă. Substituind în ecuaţia (1.62) pe ΔG_{cel} şi ΔG^0_{cel}, din ecuaţiile (1.59) şi (1.60) şi împărţind cu zF, rezultă o ecuaţie de tip Nernst:

$$\varepsilon_{cel} = \varepsilon^0_{cel} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} \qquad (1.63)$$

Această ecuaţie dă posibilitatea să se folosească tensiunea de celulă standard în vederea calculării tensiunii celulei pentru situaţia în care activităţile reactanţilor şi produşilor de reacţie sunt diferite de cele ale stării standard. Activităţile speciilor ionice sau moleculare solubile trebuie să fie exprimate în $mol.L^{-1}$. Activitatea pentru solvent şi pentru un solid pur este egală cu unitatea; activitatea unui gaz este egală cu presiunea parţială a acestuia exprimată în atm.

Deoarece chimiştii analişti sunt în general mai interesaţi de măsurarea concentraţiei analitului decât de activitatea acestuia, se utlizează expresia activităţii în funcţie de concentraţia c şi coeficienţii de activitate γ, obţinându-se pentru expresia (1.63):

$$\varepsilon_{cel} = \varepsilon^0_{cel} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{\gamma_C^c \cdot \gamma_D^d}{\gamma_A^a \cdot \gamma_B^b} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_C^c \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b} \qquad (1.64)$$

Această expresie generală poate fi transformată într-o formă mai obişnuită a ecuaţiei lui Nernst, combinând termenul cu coeficienţii de activitate şi potenţialul standard al celulei rezultând tensiunea formală de celulă $\varepsilon^{0'}_{cel}$:

$$\varepsilon_{cel} = \varepsilon^{0'}_{cel} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_C^c \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b} \qquad (1.65)$$

în care concentraţia se exprimă în $mol.L^{-1}$ pentru speciile ionice sau moleculare solubile, egală cu unitatea pentru solvenţii şi compuşii solizi puri, iar presiunea parţială a gazelor se exprimă în atm. Aşa cum s-a arătat anterior, o celulă electrochimică bazată în funcţionarea sa pe reacţia redox (1.61) constă din două semi-celule cu reacţiile de semi-celulă descrise de acelaşi echilibru global. Variaţia energiei libere a reacţiei globale (1.61) este egală cu suma algebrică a variaţiilor energiilor libere pentru reacţiile celor două semi-celule, deci:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\Delta G_{cel} = \Delta G_{AC} + \Delta G_{BD} \quad (1.66)$$

În tabelele în care sunt prezentate valorile potenţialelor standard în termenii unor reacţii de reducere, este convenabil să se exprime variaţia energiei libere pentru reacţia de oxidare în termenii unei reacţii de reducere ($-\Delta G_{BD}$), care este de semn opus. Utilizând această convenţie se vor exprima reacţiile de semi-celulă după cum urmează:

la catod: $aA + ze^- \Leftrightarrow cC$ $\quad \Delta G_{AC}$

la anod: $-(dD + ze^- \Leftrightarrow bB)$ $\quad \Delta G_{BD}$

total: $aA + bB \Leftrightarrow cC + dD$ $\quad \Delta G_{cel}$ (1.67)

Substituind pe ΔG din ecuaţia (1.59) în ecuaţia (1.66) şi împărţind la $-zF$, rezultă:

$$\varepsilon_{cel} = \varepsilon_{AC} - \varepsilon_{DB} \quad (1.68)$$

Deoarece electrodul care este considerat drept anod este scris în stânga, din reprezentarea schematică cât şi simbolică a unei celule electrochimice, ecuaţia (1.68) poate fi scrisă sub forma:

$$\varepsilon_{cel} = \varepsilon_{catod} - \varepsilon_{anod} \quad (1.69)$$

sau în termeni mai generali:

$$\varepsilon_{cel} = \varepsilon_{dreapta} - \varepsilon_{stânga} \quad (1.70)$$

Ecuaţia (1.70) reprezintă convenţia stabilită de IUPAC pentru calcularea tensiunilor de celulă, ε_{cel}. În această convenţie semi-celulele nu sunt identificate specific ca fiind anod sau catod.

Tensiunea unei celule electrochimice atunci când are loc procesul de electroliză este diminuată de rezistenţa electrică opusă de celulă la trecerea curentului electric (la transportul de sarcini electrice între cei doi electrozi în soluţie). Diminuarea tensiunii este legată de rezistenţa electrică a celulei R şi de intensitatea curentului ce străbate celula:

$$\varepsilon_{iR} = iR \quad (1.71)$$

unde ε_{iR} reprezintă căderea de tensiune pe rezistenţa celulei. În aceste condiţii, ecuaţia pentru ε_{cel} poate fi scrisă sub forma:

$$\varepsilon_{cel} = \varepsilon_{dreapta} - \varepsilon_{stânga} - iR \quad (1.72)$$

Exemplul 6. Să se calculeze tensiunea celulei electrochimice:

$Fe|Fe^{2+}$ (0,200 M)$||Ag^+$ (0,100 M)$|Ag$

ε_1 ε_2

electrodul din stg. electrodul din dr.

Să se indice polaritatea electrozilor.

Rezolvare:

Ecuaţia semi-reacţiilor din semi-celule şi potenţialele lor standard sunt:

$Ag^+ + e^- \Leftrightarrow Ag$ $\quad \varepsilon^0_2 = 0{,}7994V$

$Fe^{2+} + 2e^- \Leftrightarrow Fe$ $\quad \varepsilon^0_1 = -0{,}4400V$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Pentru cele două semi-celule ,potenţialele de electrod sunt:

$$\varepsilon_1 = -0.440 - \frac{0.05916}{2}\log\frac{1}{0.200} = -0.4610V$$

$$\varepsilon_2 = +0.7994 - \frac{0.05916}{1}\log\frac{1}{0.100} = +0.7400V$$

şi deci: $\varepsilon_{cel} = \varepsilon_{dreapta} - \varepsilon_{stânga} = +0,7400-(-0,4610) = +1,2010V$,ce corespunde unei reacţii globale din celulă:

$$2Ag^+ + Fe \Leftrightarrow 2Ag + Fe^{2+}.$$

Semnul pozitiv al tensiunii de celulă, $\varepsilon_{cel} = +1,2010V$ denotă că reacţia globală de celulă este spontană şi că electrodul de argint este catodul şi electrodul de Fe este anodul.

Exemplul 7. Să se calculeze tensiunea următoarei celule electrochimice:

(-) $Fe|Fe^{2+}$ (0,1 M)$||Cd^{2+}$ (0,001 M)Cd|(+),

pentru care a fost măsurată la 25°C o tensiune de +0,0370V, în condiţiile în care activitatea este egală cu unitatea pentru reactanţi şi produşii de reacţie. Valorile activităţilor sunt prezentate în paranteze:

Rezolvare:

Tensiunea unei celule electrochimice, măsurată în condiţiile în care activitatea este egală cu unitatea pentru reactanţi şi produşi de reacţie, este $\varepsilon^{0'}_{cel}$, care în condiţiile de faţă este +0,0370V. Conform reprezentării schematice a celulei, electrodul de Fe este considerat anod. Aceasta arată că reacţia chimică totală trebuie să fie scrisă sub forma:

$$Fe + Cd^{2+} \Leftrightarrow Cd + Fe^{2+},$$

pentru care ecuaţia lui Nernst se va scrie sub forma:

$$\varepsilon_{cel} = \varepsilon^0_{cel} - \frac{0.05916}{2}\log\frac{a_{Cd}\cdot a_{Fe^{2+}}}{a_{Fe}\cdot a_{Cd^{2+}}}$$

Substituind în această ecuaţie pe $\varepsilon^{0'}_{cel}$ şi activităţile corespunzătoare pentru Fe^{2+} şi Cd^{2+} şi cu unitatea pentru solide, rezultă:

$$\varepsilon_{cel} = 0.0370 - \frac{0.05916}{2}\log\frac{0.1}{0.001} = -0.0221V$$

Valoarea negativă a tensiunii celulei electrochimice considerate arată că reacţia chimică pentru această celulă, în condiţiile date se produce în sens invers faţă de cel considerat, ceea ce înseamnă că elementul Cd este oxidant mai slab decât Fe. Acest exemplu ilustrează faptul că se poate cunoaşte

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

corect direcţia în care se desfăşoară reacţia într-o celulă electrochimică dacă tensiunea celulei este calculată sau măsurată.

Exemplul 8. Rezistenţa internă a celulei galvanice:

$Pt|Fe(CN)_6^{4-}$ (0,01 M), $Fe(CN)_6^{3-}$ (0,0005 M)$||Ag^+$ (0,002 M)$|Ag$

este R = 5 ohmi. Fiecare semi-celulă conţine câte 100 mL soluţie. Să se calculeze:

a) tensiunea iniţială când un curent cu intensitatea de 0,01 A este trecut prin celulă;

b) tensiunea după trecerea prin celulă a unui curent constant cu intensitatea de 0,01 mA timp de 19,2 min (căderea de tensiune pe rezistenţa celulei este neglijabilă).

Rezolvare

a) rezistenţa internă a celulei introduce o cădere de tensiune iR (legea lui Ohm). Reacţia globală care se produce în celulă va fi :

$$Ag^+ + [Fe(CN)_6]^{4-} \Leftrightarrow Ag + [Fe(CN)_6]^{3-}$$

şi

$$\varepsilon_{cel} = \varepsilon_{dreapta} - \varepsilon_{stânga} - iR$$

$$\varepsilon_{cel} = \varepsilon^0_{Ag^+/Ag} + 0.05916 \log 0.02 - (\varepsilon^0_{[Fe(CN)_6]^{4-}/[Fe(CN)_6]^{3-}} - 0.05916 \log \frac{0.01}{0.00025}) - (0.01 \cdot 5)$$

$$\varepsilon_{cel} = +0.3285V$$

b) Din legea lui Coulomb

$$\frac{(0.01C/s)\cdot(19.2\min\cdot 60s/\min)}{96.485C/mech\cdot g} = 0.01194 mech\cdot g$$

(constanta lui Faraday are valoarea 96485C/ech.g sau 96,485C/mech.g, unde C este Coulombul. Intensitatea curentului exprimată în amperi este echivalentă cu C/s)

Deci, după trecerea curentului, vom avea:

$$[Ag^+] = \frac{(100mL)(0.002 mech\cdot g/mL) - 0.1194}{100mL} = 0.000806M$$

$$[Fe(CN)_6^{3-}] = \frac{(100mL)(0.00025 mech\cdot g/mL) + 0.1194}{100mL} = 0.001444M$$

$$[Fe(CN)_6^{4-}] = \frac{(100mL)(0.01 mech\cdot g/mL) - 0.1194}{100mL} = 0.00881M$$

Prin urmare:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\varepsilon_{cel} = [0.7994 + 0.05916\log(0.000806)] - (0.3560 - 0.05916\log\frac{0.00881}{0.00144}) - 0.05$$

$$\varepsilon_{cel} = 0.2569V$$

Exemplul 9. Să se calculeze tensiunea electromotoare pentru fiecare dintre celulele electrochimice următoare:

a) $Pt|Cr^{2+}$ (0,001 M), Cr^{3+} (0,1 M)$||Cu^{2+}$ (0,01 M)$|Cu$;

b) $Pt|Sn^{4+}$ (0,000256 M), Sn^{2+} (0.04)$||Fe^{2+}$(2 10^{-6} M), Fe^{3+} (0,04 M)$|Pt$;

c) $Pt|Sn^{4+}$ (0,0008 M), Sn^{2+} (0,04 M)$||[Ag(CN)_2]^-$ (0,0009 M), CN^- (0,03 M)$|Ag$;

d) $Pt|H_2$ (0,1 atm)$|H^+$ (0,01 M)$||AgCl$, KCl (1,0 M)$|Ag$;

e) $Pb|PbSO_4$, SO_4^{2-} (0,05 M)$||Ag^+$ (0,01 M)$|Ag$.

Considerând celulele electrochimice de mai sus aşa cum sunt scrise, să se precizeze dacă acestea sunt celule electrolitice sau galvanice.

Rezolvare:

a) Ecuaţiile reacţiilor care se produc în cele două semi-celule vor fi:

dreapta: $Cu^{2+} + 2e^- \Leftrightarrow Cu$ $\quad \varepsilon_{dr}^0 = 0,3370V$

stânga: $2Cr^{3+} + 2e^- \Leftrightarrow 2Cr^{3+}$ $\quad \varepsilon_{stg}^0 = 0,4100V$

(dr) - (stg): $Cu^{2+} + 2Cr^{2+} \Leftrightarrow Cu + 2Cr^{3+}$

Potenţialele celor doi electrozi vor fi:

$$\varepsilon_{dr} = \varepsilon^0_{Cu,Cu^{2+}} + \frac{0.05916}{2}\log\frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Cu}} = 0.3370 + \frac{0.05916}{2}\log 0.01$$

$$\varepsilon_{dr} = 0.2870V$$

$$\varepsilon_{stg} = \varepsilon^0_{Cr^{2+},Cr^{3+}} + 0.05916\log\frac{a_{Cr^{3+}}}{a_{Cr^{2+}}} = -0.41200 - 0.05916\log\frac{0.1}{0.01}$$

$$\varepsilon_{stg} = -0.5280V$$

$$\varepsilon_{cel} = \varepsilon_{dr} - \varepsilon_{stg} = 0.2870 + 0.5280 = 0.8150V$$

Prin urmare, deoarece ε_{cel} este pozitivă, reacţia se produce spontan şi celula este galvanică.

b) Ecuaţiile reacţiilor care se produc în cele două semi-celule vor fi:

dreapta: $2Fe^{3+} + 2e^- \Leftrightarrow 2Fe^{2+}$ $\quad \varepsilon_{dr}^0 = 0,7710V$

stânga: $Sn^{4+} + 2e^- \Leftrightarrow Sn^{2+}$ $\quad \varepsilon_{stg}^0 = 0,1500V$

(dr) - (stg): $2Fe^{3+} + Sn^{2+} \Leftrightarrow 2Fe^{2+} + Sn^{4+}$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\varepsilon_{cel} = \varepsilon_{dr} - \varepsilon_{stg} = 0.7710 - 0.1500 - \frac{0.05916}{2}\log\frac{(2\cdot10^{-6})^2(2.56\cdot10^{-4})}{(0.04)^2(0.04)}$$

$$\varepsilon_{cel} = 0.9400V$$

Prin urmare, celula electrochimcă este celulă galvanică.

c) Ecuaţiile reacţiilor care se produc în cele două semi-celule vor fi:

dreapta: $2[Ag(CN)_2]^- + 2e^- \Leftrightarrow 2Ag + 4CN^-$ $\varepsilon_{dr}^0 = -0,3100V$

stânga: $Sn^{4+} + 2e^- \Leftrightarrow Sn^{2+}$ $\varepsilon_{stg}^0 = 0,1500V$

(dr) - (stg): $2[Ag(CN)_2]^- + Sn^{2+} \Leftrightarrow 2Ag + 4CN^- + Sn^{4+}$

$$\varepsilon_{cel} = \varepsilon_{dr} - \varepsilon_{stg} = -0.3100 - 0.1500 - \frac{0.05916}{2}\log\frac{(8\cdot10^{-4})(0.03)^4}{(9\cdot10^{-4})^4(0.04)}$$

$$\varepsilon_{cel} = -0.4100V$$

Tensiunea celulei fiind negativă celula este electrolitică iar pentru producerea reacţiei în sensul dat trebuie aplicată o tensiune exterioară de +0,4100V sau mai mare.

d) Ecuaţiile reacţiilor care se produc în cele două semi celule vor fi :

dreapta: $2AgCl + 2e^- \Leftrightarrow 2Ag + 2Cl^-$ $\varepsilon_{dr}^0 = 0,2224V$

stânga: $2H+ + 2e^- \Leftrightarrow H_2$

(dr) - (stg): $2AgCl + H_2 \Leftrightarrow 2Ag + 2Cl^- + 2H^+$

$$\varepsilon_{cel} = \varepsilon_{dr} - \varepsilon_{stg} = 0.2224 - 0.0000 - \frac{0.05916}{2}\log\frac{(0.01)^2(1.0)^2}{0.10}$$

$$\varepsilon_{cel} = 0.3111V$$

deci celula este galvanică

e) Ecuaţiile reacţiilor care se produc în cele două semi-celule vor fi:

dreapta: $2Ag^+ + 2e^- \Leftrightarrow 2Ag$ $\varepsilon_{dr}^0 = 0,7994V$

stânga: $PbSO_4 + 2e^- \Leftrightarrow Pb + SO_4^{2-}$ $\varepsilon_{stg}^0 = -0,3560V$

(dr) - (stg): $Pb + SO_4^{2-} + 2Ag^+ \Leftrightarrow 2Ag + PbSO_4$

$$\varepsilon_{cel} = \varepsilon_{dr} - \varepsilon_{stg} = (0.7994 + 0.05916\log 0.01) - (-0.3560 - \frac{0.05916}{2}\log 0.05)$$

$$\varepsilon_{cel} = -0.9991V$$

deci celula este galvanică.

Exemplul 10. Să se calculeze tensiunea următoarei celule electrochimice:

$Zn|ZnSO_4$ (x M), $PbSO_4$ (sat)$|Pb$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

utilizând: (a) concentrații; (b) activități; unde x = 5 10^{-4}; 2 10^{-3}; 1 10^{-2}; 2 10^{-2} și 5 10^{-2}. Se lucrează în condițiile în care căderea de tensiune pe celulă, iR, este neglijabilă.

Rezolvare:

a) Într-o soluție neutră, foarte puțin HSO_4^- va fi format, astfel că se poate presupune că $[SO_4^{2-}] = M_{ZnSO_4} = x = 5\ 10^{-4}$

Reacțiile de semi-celulă și potențialele standard sunt:

dreapta: $PbSO_4 + 2e^- \Leftrightarrow Pb + SO_4^{2-}$ $\quad \varepsilon_{dr}^0 = -0{,}3560V$

stânga: $Zn^{2+} + 2e^- \Leftrightarrow Zn$ $\quad \varepsilon_{stg}^0 = -0{,}7630V$

(dr) - (stg): $PbSO_4 + Zn \Leftrightarrow Pb + SO_4^{2-} + Zn^{2+}$

$$\varepsilon_{cel} = -0.3560 - \frac{0.05916}{2}\log(5\cdot10^{-4}) + 0.7630 + \frac{0.05916}{2}\log\frac{1}{5\cdot10^{-4}}$$

$$\varepsilon_{cel} = 0.6140V$$

Tensiunile celulei la alte concentrații se calculează asemănător iar valorile acestora sunt prezentate în tabelul de la sfârșitul punctului b).

b) în vederea obținerii coeficienților de activitate pentru Zn^{2+} și SO_4^{2-} va trebui să se calculeze întâi taria ionică cu ajutorul relației:

$$\mu = \frac{1}{2}(m_1z_1^2 + m_2z_2^2 + m_3z_3^2 + \ldots),$$

unde: m_1, m_2, m_3, ...reprezintă concentrațiile molare ale diferiților ioni din soluție iar z_1, z_2, z_3, ...sunt sarcinile lor. Deci:

$$\mu = \frac{1}{2}(5\cdot10^{-4}\cdot2^2 + 5\cdot10^{-4}2^4) = 2\cdot10^{-3}$$

iar

$$-\log\gamma_i = \frac{0.5085z_i^2\sqrt{\mu}}{1+0.3281a_i\sqrt{\mu}},$$

adica

$$-\log\gamma_{SO_4^{2-}} = \frac{0.5085\cdot2^2\sqrt{2\cdot10^{-3}}}{1+0.3281\cdot4\sqrt{2\cdot10^{-3}}} = 8.59\cdot10^{-2}$$

$$\gamma_{SO_4^{2-}} = 0.820,$$

pentru Zn^{2+} $(a_i = 6.0)$, *rezulta*

$$\gamma_{Zn^{2+}} = 0.825$$

În aceste condiții, ecuația lui Nernst pentru cei doi electrozi și respectiv tensiunea electromotoare a celulei vor fi:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\varepsilon_{stg} = -0.7630 - \frac{0.05916}{2}\log\frac{1}{0.825 \cdot 5 \cdot 10^{-4}} = -0.8630V$$

$$\varepsilon_{dr} = -0.3560 - \frac{0.05916}{2}\log(0.820 \cdot 5 \cdot 10^{-4}) = -0.2560V$$

$$\varepsilon_{cel} = 0.6040V$$

Valorile pentru alte concentraţii sunt prezentate în tabelul următor:

x	μ	a) ε_{cel} în V calc. cu concentraţii	b) ε_{cel} în V calc. cu activităţi	c) ε în V extrapolat
$5\ 10^{-4}$	$2\ 10^{-3}$	+0.608	+0.613	+0.611
$2\ 10^{-3}$	$8\ 10^{-3}$	+0.573	+0.582	+0.583
$1\ 10^{-2}$	$4\ 10^{-3}$	+0.531	+0.550	+0.553
$2\ 10^{-2}$	$8\ 10^{-2}$	+0.513	+0.537	+0.542
$5\ 10^{-2}$	$2\ 10^{-1}$	+0.490	+0.521	+0.529

1.8. Constanta de echilibru

Într-o celulă electrochimică cu doi electrozi electroliza continuă până în momentul în care toate reacţiile chimice ating starea de echilibru şi energia liberă a celulei a fost consumată astfel încât $\Delta G_{cel} = 0$ şi $\varepsilon_{cel} = 0$. Termenul logaritmic al activităţilor devine astfel constanta de echilibru, K, pentru reacţie. În aceste condiţii ecuaţia (1.62) devine:

$$0 = \Delta G^0 + RT\ln K \qquad (1.73)$$

Substituind pe ΔG^0 din ecuaţia (1.60), rezultă că:

$$\ln K = \frac{zF\varepsilon^0_{cel}}{RT} \qquad (1.74)$$

Prin urmare, constanta de echilibru pentru o reacţie chimică poate fi calculată din ε^0_{cel} a unei celule electrochimice potrivite. În felul acesta se poate determina pe cale electrochimică constanta de disociere a electrolitilor, constantele de formare şi stabilitate a complecşilor solubili, produse de solubilitate.

Exemplul 11. Să se calculeze constanta de echilibru pentru reacţia globală care se produce într-o celulă electrochimică :

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5Fe^{2+} \Leftrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O + 5Fe^{3+}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

considerând căderea de tensiune neglijabilă şi activităţile egale cu concentraţiile.

Rezolvare:

$$\varepsilon_{dr} = \varepsilon^0_{dr} - \frac{0.05916}{5}\log\frac{[Mn^{2+}]}{[MnO_4^-][H^+]^8}$$

$$\varepsilon_{stg} = \varepsilon_{stg} - \frac{0.05916}{5}\log\frac{[Fe^{2+}]^5}{[Fe^{3+}]^5}$$

Deoarece la echilibru $\varepsilon_{cel} = 0$, adică $\varepsilon_{dr} = \varepsilon_{stg}$, se poate scrie:

$$\varepsilon^0_{stg} - \frac{0.05916}{5}\log\frac{[Fe^{2+}]^5}{[Fe^{3+}]^5} = \varepsilon^0_{dr} - \frac{0.05916}{5}\log\frac{[Mn^{2+}]}{[MnO_4^-][H^+]^8}$$

$$\varepsilon^0_{dr} - \varepsilon^0_{stg} = \frac{0.05916}{5}\log\frac{[Mn^{2+}][Fe^{3+}]^5}{[MnO_4^-][Fe^{2+}]^5[H^+]^8}$$

Substituind valorile potenţialelor standard şi termenul de sub logaritm prin constanta de echilibru rezultă:

$$\log K_e = \frac{5(1.510 - 0.771)}{0.05916} = 62.5$$

$$K_e = 10^{62.5} = 3\cdot 10^{62}$$

Exemplul 12. Având în vedere următoarele celule electrochimice:

a) $Cu|Cu^{2+}$ (0,01 M)$||Fe^{2+}$ (0,02 M), Fe^{3+} (0,04 M)$|Pt$

b) $Pt|Cl_2$ (0,20 atm)$|HCl$ (4,0 M)$|H_2$ (1,00 atm)$|Pt$

c) $Pb|PbSO_4$, SO_4^{2-} (0,01 M)$|MnCl_2$ (0,10 M)$|Mn$

Se cere:

1) să se determine sensul reacţiei globale din fiecare celulă;

2) să se calculeze constanta de echilibru pentru fiecare reacţie de echlibru.

Rezolvare:

a) - 1)

$$\varepsilon_{cel} = (0.7710 - 0.05916\log\frac{0.2}{0.4}) - (0.337 - \frac{0.05916}{2}\log\frac{1}{0.01}) = 0.4520V$$

Semnul pozitiv al tensiunii celulei arată că reacţia globală se produce spontan de la stânga la dreapta

$2Fe^{3+} + Cu \rightarrow 2Fe^{2+} + Cu^{2+}$

2) Deoarece la echilibru tensiunea celulei este 0 se poate scrie:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$0.7710 - 0.05916 \log \frac{0.20}{0.40} = 0.3370 - \frac{0.05916}{2} \log \frac{1}{0.01}$$

si

$$K = 10^{16.903 \cdot 2 \cdot (0.7710 - 0.3370)} = 4.7 \cdot 10^{14}$$

b) - 1) Asemănător cu rezolvarea de mai sus:

$\varepsilon_{cel} = -1{,}3140V$

Semnul negativ al tensiunii celulei arată că reacţia globală are loc de la dreapta la stânga, adică:

$$2H^+ + 2Cl^- \leftarrow H_2 + Cl_2$$

2) $K = 10^{16.903 \cdot 2 \cdot (0.000 - 1.359)} = 10^{-45.94} = 1.1 \cdot 10^{-46}$

Deci, pentru reacţia directă viteza este neglijabilă. 1/K reprezintă constanta de echilibru pentru reacţia spontană (inversă).

c) - 1)

$$\varepsilon_{cel} = -1.1800 - 0.3560 - \frac{0.05916}{2} \log \frac{1 \cdot 1}{0.10 \cdot 0.10} = -0.8730V$$

Deci reacţia globală se produce de la dreapta la stânga:

$$Pb + Mn^{2+} + SO_4^{2-} \leftarrow PbSO_4 + Mn$$

2) $K = 10^{16.903 \cdot 2 \cdot (-1.18 - 0.356)} = 10^{-51.92}$

Exemplul 13. Care din următoarele două reacţii se vor produce pe durata dizolvării argintului în soluţie diluată de HNO_3?

$$2Ag + 2H^+ \Leftrightarrow 2Ag^+ + H_2\uparrow \qquad (I)$$

$$3Ag + H^+ + NO_3^- \Leftrightarrow 3Ag^+ + 2H_2O + NO\uparrow \qquad (II)$$

Rezolvare:

Pentru reacţia (I) avem următoarele date:

$$Ag^+ + e^- \Leftrightarrow Ag \qquad \varepsilon^0 = 0{,}7994V \qquad (III)$$

$$2H^+ + 2e^- \Leftrightarrow H_2 \qquad \varepsilon^0 = 0{,}0000V \qquad (IV)$$

Înmulţind ecuaţia (I) cu 2 şi substituind rezultatele în ecuaţia (IV) vom avea:

$$2Ag + 2H^+ \Leftrightarrow 2Ag^+ + H_2\uparrow \qquad \varepsilon^0_{cel} = -0.7994V$$

şi deci:

$$K = 10^{16.903 \cdot 2 \cdot (-0.7994)} = 9.45 \cdot 10^{-28}$$

Din valoarea foarte mică a constantei de echilibru K se poate trage concluzia că reacţia (I) se produce spontan de la dreapta la stânga şi deci, dizolvarea argintului în HNO_3 diluat nu poate avea loc conform ecuaţiei (I), lucru dovedit şi de valoarea negativă a tensiunii celulei.

Pentru reacţia (II) avem următoarele date:

$$NO_3^- + 4H^+ + 3e^- \Leftrightarrow NO + 2H_2O \qquad \varepsilon^0 = 0{,}9600V \qquad (V)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$Ag^+ + e^- \Leftrightarrow Ag \qquad \varepsilon^0 = 0,7994V \qquad (III)$

Prin multiplicarea ecuației (III) cu 3 și scăzând rezultatul din ecuația (V) obținem:

$3Ag + H^+ + NO_3^- \Leftrightarrow 3Ag^+ + 2H_2O + NO\uparrow \quad \varepsilon^0_{cel} = 0,1606V$

Deci pentru reacția (II) avem:

$K = 10^{16.903-3\cdot0.1606} = 1.39\cdot10^8$

Din valoarea mare a constantei K și din valoarea pozitivă a tensiunii celulei, este clar că reacția (II) se produce spontan de la stânga la dreapta. Deci, dizolvarea argintului în soluție diluată de HNO_3 are loc conform reacției (II).

Exemplul 14. Se consideră că în reacția:

$aRed_1 + bOx_2 \Leftrightarrow aOx_1 + bRed_2,$

cu a = 2 și b = 1, numărul de oxidare al speciei Ox_2 scade cu două unități. Să se calculeze diferența minimă necesară între potențialele standard, $\varepsilon^0_{Ox_2}$-$\varepsilon^0_{Red_1}$, pentru ca reacția să decurgă în sensul direct în proporție de 99,9%.

Rezolvare:

În vederea producerii, în proporție de 99,9%, a reacției considerate, constanta de echilibru va fi:

$$K = \frac{[Ox_1]^a[\mathrm{Re}d_2]^b}{[\mathrm{Re}d_1]^a[Ox_2]^b} = \frac{[0.999]^2[0.999]}{[0.001][0.001]^2} = 9.97\cdot10^8$$

Substituind valoarea lui K în ecuația (1.74), se obține:

$$\log(9.97\cdot10^8) = 16.903\cdot2(\varepsilon^0_{Ox_2} - \varepsilon^0_{\mathrm{Re}d_1})$$

iar

$$\varepsilon^0_{Ox_2} - \varepsilon^0_{\mathrm{Re}d_1} = 0.2662V$$

Exemplul 15. Considerând tensiunea electromotoare a celulei galvanice:

$Ag|AgBr, Br^-$ (0,10 M)$||KCl$ (sat)$|Hg_2Cl_2|Hg$

+0,1100V și că electrodul saturat de calomel este electrodul pozitiv (catodul), să se calculeze produsul de solubilitate al AgBr.

Rezolvare: Metoda 1

$$\varepsilon_{AgBr,Ag} = 0.2412 - 0.1100 = 0.1310V$$

$$0,1310 = \varepsilon^0_{Ag^+,Ag} + 0.05916\log[Ag^+] = 0.7994 + 0.05916\log[Ag^+]$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\log[Ag^+] = \frac{(-0.1310 - 0.7994)}{0.05916} = -11.30$$

$$[Ag^+] = 5 \cdot 10^{-12} M$$

dar concentraţia ionilor Ag^+ este controlată de produsul de solubilitate al AgBr,

$$K_{ps,AgBr} = [Ag^+][Br^-] = (5 \cdot 10^{-12})(0.10) = 5 \cdot 10^{-13}$$

$$K_{ps,AgBr} = 5 \cdot 10^{-13}$$

Metoda 2: Din anexa 2, pentru reacţiile din cele două semi-celule ale celulei galvanice folosite avem:

$AgBr + e^- \Leftrightarrow Ag + Br^-$ $\quad \varepsilon^0_1 = 0{,}0950V$

$Ag^+ + e^- \Leftrightarrow Ag$ $\quad \varepsilon^0_2 = 0{,}7994V$

Scăzând cele două ecuaţii membru cu membru, rezultă:

$AgBr \Leftrightarrow Ag^+ + Br^-$ $\quad \varepsilon^0_{1-2} = -0{,}7044V$

La echilibru, $\Delta G = 0 = z\,F\,\varepsilon_{cel}$, sau $\varepsilon_{cel} = 0$, deci:

$$\varepsilon_{1-2} = 0 = \varepsilon^0_{1-2} - 0.05916 \log \frac{[Ag^+]}{[Br^-]} =$$

$$= -0.7044 - 0.05916 \log \frac{[Ag^+][Br^-]}{[Br^-]^2} =$$

$$= -0.7044 - 0.05916 \log K_{ps,AgBr} + 0.05916 \log[Br^-]^2$$

deci,

$$\log K_{ps,AgBr} = -\frac{0.7044 + 0.05916 \cdot 2}{0.05916} = -13.93$$

Metoda 3. Luând în considerare semi-celula:

$Ag,AgBr|Br^-(1{,}00\ M)$,

şi aplicând ecuaţia lui Nernst, se obţine:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\varepsilon = +0.095 = \varepsilon^0_{Ag^+,Ag} - 0.05916 \log \frac{1}{[Ag^+]} = 0.7994 + 0.05916 \log[Ag^+],$$

$$\log[Ag^+] = \frac{(0.095 - 0.79940}{0.05916} = -11.91$$

si

$$[Ag^+] = 1.2 \cdot 10^{-12} M$$

deci,

$$K_{ps,AgBr} = [Ag^+][Br^-] = (1.2 \cdot 10^{-12})(0.10) = 1.2 \cdot 10^{-13} M$$

Exemplul 16. Constanta produsului de solubilitate pentru sarea greu solubilă CuX_2 poate fi determinată din soluția de NaX 0,01 M saturată cu CuX_2 solidă. După realizarea echilibrului, această soluție face parte din celula electrochimică:

$Cu|CuX_2$ (sat), NaX (0,01 M)||HCl (0,0104 M), AgCl(sat)|Ag.

Se presupune că tensiunea acestei celule poate fi considerată ca având valoarea +0,4030V, iar electrodul de cupru funcționând drept anod este electrodul indicator.

Rezolvare:

Se poate scrie:

$$\varepsilon_{cel} = \varepsilon_{dr} - \varepsilon_{stg}$$

adica

$$0.4030 = (\varepsilon^0_{AgCl,Ag} - 0.05916 \log[Cl^-]) - (\varepsilon^0_{Cu^{2+},Cu} - \frac{0.05916}{2} \log \frac{1}{[Cu^{2+}]})$$

$$0.4030 = 0.2224 - 0.05916 \log 0.0104 - 0.3370 + \frac{0.05916}{2} \log \frac{1}{[Cu^{2+}]}$$

$$\Rightarrow \log[Cu^{2+}] = -13.67$$

respectiv: $[Cu^{2+}] = 3 \cdot 10^{-14} M$

iar

$$K_{ps} = (3 \cdot 10^{-14})(0.01)^2 = 3 \cdot 10^{-18}$$

Exemplul 17. În vederea determinării produsului de solubilitate pentru sarea AgX, a fost realizată următoarea celulă electrochimică:

$Ag|AgX$(sat), X^- (0,125 M), H^+ (1 M)$|H_2$ (1 atm)|Pt,

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

a cărei tensiune electromotoare are valoarea ε_{cel} = +0,1220V, iar electrodul de argint funcționează drept catod. Să se calculeze concentrația ionilor de argint și constanta produsului de solubilitate, $K_{ps,AgCl}$. $\varepsilon^0_{AgCl,Ag^+}$ = 0,796V față de ENH. Se consideră situația în care activitățile speciilor chimice implicate sunt identice cu concentrațiile.

Rezolvare:

$$\varepsilon_{catod} = \varepsilon^0_{Ag,Ag^+} + 0.05916\log[Ag^+]$$

$$\varepsilon_{anod} = \varepsilon^0_{H_2,H^+} + 0.05916\log[H^+]$$

$$deci: +0.1220 = 0.000 - 0.7960 - 0.05916\log[Ag^+]$$

$$\Rightarrow [Ag^+] = 10^{-15.517} = 3.29\cdot 10^{-15}\, ion\cdot g\cdot L^{-1}$$

$$K_{ps} = [Ag^+][X^-] = 3.29\cdot 10^{-15}\cdot 0.125 = 4.1125\cdot 10^{-16}$$

Exemplul 18. Să se calculeze constanta de disociere a acidului slab HA, dacă celula electrochimică:

$$Pt|H_2\ (1\ atm)|HA\ (0{,}01\ M),\ NaA\ (0{,}03\ M)||NaCl\ (5{,}53\ 10^{-3}\ M),\ AgCl|Ag$$

dezvoltă o tensiune ε_{cel} = 0,6050V, știind că $\varepsilon^0_{Ag,AgCl}$ = 0,2224V și ε_{ij} = 0,0070V. Se consideră situația în care activitățile sunt egale cu concentrațiile.

$$\varepsilon_{cel} = \varepsilon_{dr} - \varepsilon_{stg} + \varepsilon_{ij} = \varepsilon_{catod} - \varepsilon_{anod} + \varepsilon_{ij}$$

$$\varepsilon_{catod} = \varepsilon^0_{Ag,AgCl} - 0.05916\log[Cl^-] = 0.2224 - 0.05916\log[Cl^-]$$

$$\varepsilon_{anod} = \varepsilon^0_{H_2,H^+} + 0.05916\log[H^+] = 0.000 + 0.05916\log[H^+]$$

$$0.6050 = 0.2224 - 0.05916\log[Cl^-] - 0.05916\log[H^+] + 0.0070$$

$$0.6050 = 0.2224 - 0.05916\log(5.53\cdot 10^{-3}) - 0.05916\log[H^+] + 0.0070$$

$$\log[H^+] = \frac{(0.2224 - 0.6050 + 0.0070 + 0.1335)}{0.05916} = -4.1075$$

$$[H^+] = 10^{-4.1075} = 7.807\cdot 10^{-5}\, M$$

Deoarece acidul slab HA este prezent în cea mai mare parte nedisociat; atunci [A-] ≈ [NaA] = 0,03 M, și având în vedere că:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

$$\Rightarrow K_a = \frac{7.807 \cdot 10^{-5} \cdot 0.03}{0.01} = 2.3241 \cdot 10^{-4}$$

Exemplul 19. Tensiunea electromotoare a următoarei celule galvanice:

$Pt|H_2$ (1atm)|HA (0,01 M)||KCl(1,00 M)|$Hg_2Cl_2|Hg$,

are valoarea de +0,480V şi electrodul de calomel şi este catodul, să se calculeze constanta de disociere a acidului slab HA, considerând ε_{ij} neglijabil $\varepsilon^0_{Hg2Cl2,Hg} = 0,280V$.

Rezolvare:

Tensiunea electromotoare a celulei considerate va fi:

$$\varepsilon_{cel} = 0.480 = \varepsilon_{Hg_2Cl_2Hg} - \varepsilon_{H^+,H_2}$$

deci:

$$\varepsilon_{H^+,H_2} = 0.2800 - 0.4800 = -0.200V$$

Din

$$\varepsilon_{H^+,H_2} = -0.2000 = \varepsilon^0_{H^+,H_2} - \frac{0.05916}{2}\log\frac{1}{[H^+]^2} = 0.000 + 0.05916\log[H^+],$$

$$\Rightarrow \log[H^+] = -\frac{0.200}{0.05916} = -3.381,$$

adica

$$[H^+] = 4.16 \cdot 10^{-4} M$$

Deoarece

$$[A^-] = [H^+] = 4.16 \cdot 10^{-4} M$$

atunci

$$[HA] = (0.1000 - 4.16 \cdot 10^{-4})$$

si:

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{(4.16 \cdot 10^{-4})^2}{(0.100 - 4.16 \cdot 10^{-4})} = 1.74 \cdot 10^{-6}$$

Exemplul 20. Considerând că tensiunea electromotoare a celulei galvanice:

(-) $Pt|H_2$ (1 atm)|NH_4Cl (0,2 M)||KCl (1,0 M)|$Hg_2Cl_2|Hg$(+)

este +0,6140V, ε_{ij}=+0,0040V şi ε_{Hg2Cl2}=+0,2800V, să se calculeze constanta de disociere a amoniacului.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Rezolvare:

Tensiunea electromotoare a celulei considerate va fi:

$$\varepsilon_{cel} = \varepsilon_{dr} - \varepsilon_{stg} + \varepsilon_{ij} = +0.6140$$

deci:

$$0.6140 = \varepsilon_{Hg_2Cl_2,Hg} - \varepsilon_{H^+,H_2} + 0.0040$$

si:

$$\varepsilon_{H^+,H_2} = 0.2800 + 0.040 - 0.6140 = -0.330V$$

dar.

$$\varepsilon_{H^+,H_2} = -0.330 = \varepsilon^0_{H^+,H_2} - \frac{0.05916}{2}\log\frac{1}{[H^+]^2} = 0.000 + 0.05916\log[H^+]'$$

si:

$$\log[H^+] = \frac{-0.330}{0.05916} = -5.57$$

$$[H^+] = 2.64\cdot10^{-6}\,M$$

dar:

$$[NH_3] = [H^+] = 2.64\cdot10^{-6}\,M$$

$$[NH_4^+] = (0.200 - 2.64\cdot10^{-6}) = 0.1999974 \cong 0.200\,M$$

$$[HO^-] = \frac{1\cdot10^{-14}}{[H^+]} = 3.79\cdot10^{-9}\,M$$

$$\Rightarrow K_{NH_3} = \frac{[NH_4^+][HO^-]}{[NH_3]} = \frac{(0.200)(3.79\cdot10^{-9})}{2.64\cdot10^{-6}} = 2.87\cdot10^{-4}$$

Exemplul 21. Tensiunea electromotoare a celulei galvanice:

(-) $Ag|[Ag(S_2O_3)2]^{3-}$ (0,01 M), $S_2O_3^{2-}||Ag^+$ (0,01 M)$|Ag$ (+)

este ε_{cel} = +0,8280V. Să se calculeze constanta de instabilitate a complexului $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$.

Rezolvare:

Metoda 1.

$$\varepsilon_{cel} = \varepsilon_{dr} - \varepsilon_{stg} = \varepsilon_c - \varepsilon_a = \varepsilon_{Ag^+,Ag} - \varepsilon_{[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}}$$

$$= 0.7994 + 0.05916\log 0.1 - \varepsilon_{[Ag(S_2O_3)_2]^{3-},Ag} = 0.8280V$$

$$\varepsilon_{[Ag(S_2O_3)_2]^{3-},Ag} = -0.8280 + 0.05916 = -0.0880V$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Metoda 2. Din anexă avem:

$[Ag(S_2O3)_2]^{3-} + e^- \Leftrightarrow Ag + 2S_2O_3^{2-} \quad \varepsilon^0_1 = 0.010V$

$Ag^+ + e^- \Leftrightarrow Ag \quad \varepsilon^0_2 = 0.7994V$

$[Ag(S_2O_3)_2]^{3-} \Leftrightarrow Ag^+ + 2S_2O_3^{2-}$ şi

$\varepsilon^0_{1-2} = \varepsilon^0_1 - \varepsilon^0_2 = -0,7849V$

$$\varepsilon_{cel} = \varepsilon^0_{1-2} - 0.05916 \log \frac{[Ag^+][S_2O_3^{2-}]^2}{[Ag(S_2O_3)_2^{3-}]} = \varepsilon^0_{1-2} - 0.05916 \log K_{inst}$$

la echilibru $\varepsilon_{cel} = 0$ şi deci

$0 = -0,7894 - 0,05916 \log K_{inst}$

de unde $\log K_{inst} = -13,343$

$K_{inst} = 10^{-13.343} = 4,5\ 10^{-14}$

Exemplul 22. Tensiunea electromotoare a celulei galvanice:

$Cu|[CuY]^{2-}$ (1 10^{-4} M), Y^{4-} (2 10^{-3} M)$||H^+$ (1.00 M)$|H_2$ (1 atm)|Pt este 0,2580V şi electrodul de hidrogen funcţionează drept catod. Să se calculeze constanta de instabilitate a complexului format de Cu(II) cu acidul etilendiaminotetraacetic, $[CuY]^{2-}$.

Rezolvare:

Tensiunea electromotoare a celulei galvanice poate fi exprimată astfel:

$$\varepsilon_{cel} = \varepsilon_{dr} - \varepsilon_{stg} = \varepsilon_c - \varepsilon_a = \varepsilon_{H^+,H_2} - \varepsilon_{[CuY]^{2-},Cu} =$$

$$= 0.000 - \varepsilon_{[CuY]^{2-},Cu} = 0.2580V$$

$$\varepsilon_{[CuY]^{2-},Cu} = 0.2580 = \varepsilon^0_{Cu^{2+},Cu} - \frac{0.05916}{2} \log \frac{1}{[Cu^{2+}]} =$$

din care:

$$\log[Cu^{2+}] = -2.67; [Cu^{2+}] = 2.14 \cdot 10^{-3}\ mol \cdot L^{-1}$$

iar

$$K_{inst} = \frac{[Cu^{2+}][Y^{4-}]}{[CuY^{2-}]} = 4.28 \cdot 10^{-2}$$

Exemplul 23. Tensiunea electromotoare a următoarei celule elctrochimice:

$Cd|Cd(CN)_2^{4-}$ (a = 0,08 M), CN^- (a = 0,1 M)||ESC

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

a fost găsită a fi ε_{cel} = 1,1150V la 25°C. Să se calculeze constanta de formare a ionului complex $Cd(CN)_2^{4-}$ (ε_{ESC} = 0,2440V față de ESH).

Rezolvare:

În cazul de față, ecuația reacției de complexare este

$$Cd^{2+} + 4CN^- \Leftrightarrow Cd(CN)_2^{4-}$$

pentru care constanta de formare a ionului complex va fi:

$$\beta_4 = \frac{a_{Cd(CN)_4^{2-}}}{a_{Cd^{2+}} \cdot a_{CN^-}^4}$$

Celula electrochimică este realizată astfel încât valorile pentru $a_{Cd(CN)_2^{4-}}$ și a_{CN^-} sunt cunoscute și $a_{Cd^{2+}}$ poate fi calculată din tensiunea celulei.

Utilizând convenția: $\varepsilon_{cel} = \varepsilon_{dr} - \varepsilon_{stg}$, se pot substitui valorile pentru ε_{cel} și ε_{ESC} și se obține:

$1{,}1150 = 0{,}2440 - \varepsilon_{stânga}$; $\quad \varepsilon_{stânga} = -0{,}8710V$

Reacția semi-cuplului din stânga scrisă ca o reacție de reducere poate fi considerată ca fiind:

$$Cd^{2+} + 2e^- \Leftrightarrow Cd$$

pentru care se poate scrie ecuația lui Nernst sub forma:

$$\varepsilon_{stg} = \varepsilon^0_{Cd^{2+},Cd} - \frac{0.05916}{2} \log \frac{1}{a_{Cd^{2+}}}$$

Substituind valorile tuturor activităților în expresia lui β_4 rezultă:

$$\beta_4 = \frac{8 \cdot 10^{-2}}{1.05 \cdot 10^{-16} \cdot 0.1} = 5.5 \cdot 10^{18}$$

Exemplul 24. Următoarea celulă electrochimică:

$Pt|Fe^{2+}$ (0,250 M), Fe^{3+} (0,003 M)$||MnO_4^-$ (0,040 M), Mn^{2+} (0,010 M), H^+ (1,00 M)$|Pt$

conține volume egale de soluții în cele două semi-celule. Să se calculeze:

a) tensiunea electromotoare a celulei;

b) potențialele celor două semi-celule și concentrația diferiților ioni în starea de echilibru.

Rezolvare:

a) Ecuațiile reacțiilor ce se produc în cele două semi-celule și potențialele lor standard de reducere sunt:

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \Leftrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O \qquad \varepsilon^0_1 = 1{,}5100V$$

$$Fe^{3+} + e^- \Leftrightarrow Fe^{2+} \qquad \varepsilon^0_2 = 0{,}7710V$$

Pentru semi-celulele din dreapta și stânga se poate scrie:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\varepsilon_1 = 1.5100 - \frac{0.05916}{5}\log\frac{0.01}{(0.04)(1.00)^2} = 1.5170V$$

si

$$\varepsilon_2 = 0.7710 - 0.05916\log\frac{0.250}{0.03} = 0.6574V$$

Deci, tensiunea electromotoare a celulei va fi:

$\varepsilon_{cel} = \varepsilon_{dr} - \varepsilon_{stg} = \varepsilon_1 - \varepsilon_2 = 1{,}5170 - 0{,}6574 = 0{,}8596V$

b) La echilibru, reactia globală din celulă va fi:

$MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ \Leftrightarrow Mn^{2+} + 5Fe^{3+}\ 4H_2O,$

pentru care constanta de echilibru are valoarea

$K = 10^{16{,}903(1{,}510 - 0{,}771)} = 2{,}9\ 10^{62}$

Din valoarea foarte mare a constantei de echilibru se trage concluzia că reacţia totală din celulă este practic cantitativă. Iniţial $[Fe^{2+}]$ se află în exces faţă de MnO_4^-. Deci $[MnO_4^-]$ va descreşte pe durata reacţiei pînă la 0,04 M, $[Fe^{2+}]$ va fi 0,20 M, iar $[H^+]$ 0,32 M, în timp ce $[Fe^{3+}]$ va creşte la 0,20 M şi $[Mn^{2+}]$ la 0,04 M. Deci, la echilibru, concentraţiile diferiţilor ioni vor fi:

$[MnO_4^-] = x$

$[Fe^{2+}]$ 0,250 - 0,200 = 0,050 M

$[H^+] = 1{,}00 - 0{,}320 = 0{,}680$ M

$[Mn^{2+}] = 0{,}010 + 0{,}040 = 0{,}050$ M

$[Fe^{3+}] = 0{,}003 + 0{,}200 = 0{,}203$ M

La echilibru potenţialul semi-celulei din stânga va fi:

$$\varepsilon_1 = 0.7710 - 0.05916\log\frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} = 0.8070V$$

şi aceeaşi valoare va avea şi potenţialul semi-celulei din dreapta ε'_2 (la echilibru $\varepsilon'_1 - \varepsilon'_2 = 0$). Înlocuind valorile de mai sus pentru concentraţii în expresia constantei de echilibru, se obţine:

$$K = 2.9\cdot 10^{62} = \frac{[Mn^{2+}][Fe^{3+}]^5}{[MnO_4^-][Fe^{2+}]^5[H^+]^8} = \frac{(0.05)(0.203)^5}{x(0.05)^5(0.68)^8}$$

$$x = [MnO_4^-] = 4.2\cdot 10^{-60}\,M$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

1.9. Probleme

25. Să se precizeze în ce direcţie vor evolua liber următoarele reacţii, dacă toate substanţele se află iniţial la o activitate egală cu unitatea.

a) $Fe^{3+} + Ag \Leftrightarrow Fe^{2+} + Ag^{+}$

b) $Sn^{4+} + 2Ag + 2Cl^{-} \Leftrightarrow Sn^{2+} + 2AgCl$

c) $2Tl + Cd^{2+} \Leftrightarrow 2Tl^{+} + Cd$

d) $2Ce^{4+} + 2Br^{-} \Leftrightarrow 2Ce^{3+} + Br_2$

e) $5Cl_2 + I_2 + 6H_2O \Leftrightarrow 2IO_3^{-} + 10Cl^{-} + 12H^{+}$

26. Să se precizeze în ce direcţie vor evolua liber următoarele reacţii, dacă toate speciile chimice implicate se află iniţial la o activitate egală cu unitatea.

a) $Ag(CN)_2^{-} + Cr^{2+} \Leftrightarrow Ag + Cr^{3+} + 2CN^{-}$

b) $Ba + 2Na^{+} \Leftrightarrow Ba^{2+} + 2Na$

c) $2Ag + Hg_2Cl_2 \Leftrightarrow 2Hg + 2AgCl$

d) $4Ce^{4+} + 2H_2O \Leftrightarrow 4Ce^{3+} + O_2 + 4H^{+}$

27. Să se indice pentru fiecare din următoarele semi-celule când funcţionează drept anod sau catod, când sunt cuplate cu un electrod standard de hidrogen, într-o celulă electrochimică. Să se calculeze tensiunea celulei electrochimice respective.

a) $Ca|Ca^{2+}$ (0,0644 M);

b) $Ag|KI$ ($1{,}25\ 10^{-1}$ M), AgI (sat);

c) $Ag|KI$ ($1{,}25\ 10^{-4}$ M), AgI (sat);

d) $Pt|Ti^{3+}$ (0,10 M), TiO^{2+} (0,00613 M), $HClO_4$ (0,0012 M);

e) $Pt|H_2$ (1 atm)$|HClO_4$ (0,1 M);

28. Să se precizeze pentru fiecare din următoarele semi-celule, când joacă rolul de anod sau de catod, atunci când sunt cuplate cu un ESH, într-o celulă electrochimică. Să se calculeze tensiunile electromotoare realizate în următoarele situaţii:

a) $Cu|CuI$ (sat), KI (0,44 M);

b) $Pt|Tl_2(SO_4)_3$ (0,0696 M), $TlSO_4$ (0,0146 M);

c) $Ag|S_2O_3^{2-}$ (0,00212 M), $Ag(S_2O_3)_2^{3-}$ (0,156 M);

d) $Pt|H_2$ (1 atm)$|HClO_4$ (2,40 M);

e) $Pt|Hg_2(NO_3)_2$ (0,06 M), $Hg(NO_3)_2$ (0,0356 M).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

29. Să se calculeze tensiunea electromotoare a următoarelor celule electrochimice şi să se indice electrodul care acţionează drept anod într-o asemenea celulă:

a) $Pb|Pb^{2+}$ (0,1 M)$||Cd^{2+}$ (0,001 M)|Cd;
b) $Pt|I_3^-$ (0,01 M), I^- (0,1 M), AgI (sat)|Ag;
c) $Pt|H_2$ (1 atm)$|H^+$ (1 10^{-5} M), KCl (0,125 M), AgCl (sat)|Ag;
d) $Pt|Tl^{3+}$ (1,00), Tl^+ (0,0125 M)$||Zn^{2+}$ (0,0175 M)|Zn;
e) Ag|AgCl (sat), KCl (1,0 M)||KCl (0,001 M), AgCl (sat) Ag.

30. Să se calculeze tensiunea următoarelor celule electrochimice şi să se indice care dintre electrozi joacă rolul de anod (electrod negativ în fiecare din aceste celule electrochimice):

a) Ag|ABr (sat), Br^- (0,0125 M), H^+ (1,0 M)|Pt;
b) $Pt|Fe^{3+}$ (0,25 M), Fe^{2+} (0,0135 M)$||Cl^-$ (0,115 M), Hg_2Cl_2 (sat)|Hg;
c) $Cd|Cd^{2+}$, (0,305 M)$||H^+$ (0,018 M) O_2 (0,1 atm)|Pt;
d) $PtUO_2^{2+}$ (0,51 M), U^{4+} (0,1 M), H^+ (0,0169 M)$||Ni^{2+}$ (0,405 M) Ni;
e) $Pt|H_2$ (1atm) HCl (0,55 M)||HCl (1 10^{-4} M) H_2 (1 atm)|Pt

31. Folosind datele prezentate în tabelul potenţialelor standard de reducere (anexa 1) să se indice direcţia de desfăşurare a următoarelor reacţii, considerând că activităţile tuturor speciilor chimice implicate sunt egale cu unitatea:

a) $I_2 + 2H_2O \Leftrightarrow H_2O_2 + 2I^- + 2H^+$
b) $2AgBr + Zn \Leftrightarrow 2Ag + Zn^{2+} + 2Br^-$
c) $V^{3+} + Ag \Leftrightarrow V^{2+} + Ag^+$
d) $Ce^{3+} + [Fe(CN)_6]^{3-} + 3SO_4^{2-} \Leftrightarrow [Ce(SO_4)_3]^{2-} + [Fe(CN)_6]^{4-}$

32. Care sunt reacţiile de celulă şi tensiunile celulelor electrochimice în următoarele sisteme. Reacţiile sunt spontane? Se presupune că toate sistemele sunt apoase.

a) Ag|AgCl|K+, Cl (0,1 M)$|Hg_2Cl_2|$Hg;
b) $Pt|Fe^{3+}$ (0,01 M), Fe^{2+} (0,1 M), HCl (1,0 M)$||Cu^{2+}$ (0,1 M), HCl (1,0 M)$|O_2$ (0,2 atm)|Pt;
e) Ag|AgCl|K^+, Cl^- (1,0 M)$||K^+$, Cl^- (0,1 M), AgCl|Ag;
f) $Pt|Ce^{3+}$ (0,01 M), Ce^{4+} (0,1 M), H_2SO_4 (1,0 M)$||Fe_{2+}$ (0,01 M), Fe^{3+} (0,1M), HCl (1,0 M)|Pt.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

33. Să se calculeze potențialul de reducere ale următoarelor semi-celule și să se indice care dintre ele vor funcționa drept anod sau catod, atunci când sunt cuplate cu un electrod de calomel saturat (ESC):

a) $Ag|Ag^+$ (0,015 M);

b) $Pt|Cr_2O_7^{2-}$ ($a = 10^{-4}$ M), Cr^{3+} ($a = 10^{-3}$ M), H^+ ($a = 10^{-2}$ M);

c) Ag|AgSCN (sat), SCN^- ($a = 10^{-2}$ M); (ptr AgSCN, $Kps = 10^{-12}$);

34. Să se calculeze tensiunile următoarelor celule electrochimice și să se indice care electrod va fi anod într-o celulă galvanică:

a) $Cd|Cd^{2+}$ ($a = 10^{-3}$ M)||ESC;

b) $Pb|Pb^{2+}$ ($a = 10^{-2}$ M)||Cd^{2+} ($a = 10^{-3}$ M)|Cd.

35. Să se calculeze tensiunea următoarelor celule electrochimice:

a) $Ag|Ag^+$ (0,05 M)||Cu^{2+} (0,2 M)|Cu;

b) $Pb|PbSO_4$, SO_4^{2-} (0,05 M)||Cl^- (1,0 M), AgCl|Ag;

c) Ag|AgCl, KCl (0,1 M)||HCl (0,2 M)H_2 (0,5 atm)|Pt;

d) $Pt|H_2$ (1 atm)|HCl (10^{-3} M)||HCl (1,0 M)H_2 (1 atm)|Pt;

e) $Zn|ZnSO_4$ (0,1 M)||$K_2Cr_2O_7$ (1,0 M)Cr^{3+}(1,0 M), H^+(1,0 M)|Pt;

f) Hg, Hg_2Cl_2, KCl (sat)||$Na_2C_2O_4$ (1,0 M), $Ag_2C_2O_4$|Ag;

g)$Pt|H_2$ (1 atm)|CH_3COOH (0,1 M), CH_3COONa (0,1 M)||KCl (sat), Hg_2Cl_2|Hg.

36. Pentru celula electrochimică:

$Zn|Zn^{2+}$ (0,2 M)||Cu^{2+} (0,02 M)|Cu

se cere să se precizeze următoarele:

a) tensiunea celulei;

b) polaritatea electrozilor;

c) sensul în care reacția din celulă se produce spontan;

d) potențialul de electrod la echilibru (după descărcarea celulei).

37. Tensiunea electromotoare a unei celule galvanice ipotetice de forma:

(-) $M|M^{2+}||X^{2+}|X$ (+),

este 0,1800V, când $[M^{2+}]/[X^{2+}] = 10$. Care vafi tensiunea electromotoare a celulei dacă $[M^{2+}] = 0,1$ M și $[X^{2+}] = 10\text{-}5$ M?

38. Tensiunea electromotoare a celulei galvanice:

(-) $Hg|Hg_2Cl_2$, KCl (1,0 M)||Ag^+ (x M)|Ag (+)

este 0,4010 V, în timp cea a celulei galvanice:

(-) $Hg|Hg_2Cl_2$, KCl (1,0 M)||Ag^+ (y M)|Ag (+)

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

este 0,4601V. În ce raport trebuie să se afle soluțiile x și y spre a fi amestecate în vederea preparării unei soluții în care $[Ag^+] = 0,04$ M?

39. Să se calculeze tensiunea electromotoare a celulei galvanice:

(-) $Pt|H_2$ (1 atm)$|H^+$ (1,0 M)$||Ag^+$ (0,1 M)$|Ag$ (+)

Care va fi tensiunea electromotoare a celulei, dacă semi-celulei electrod de argint i se adaugă amoniac până ce concentrația acestuia devine 0,1 M?

40. Tensiunea electromotoare a celulei galvanice:

(-) $Ag|Ag^+$ (0,01 M)$||AgNO_3$ (x M)$|Ag$ (+)

este 0,0784V. Să se calculeze molaritatea $AgNO_3$.

41. Dată fiind următoarea celulă galvanică:

$Pt|Fe^{3+}$ (0,1 M), Fe^{2+} (0,01 M)$||MnO_4^-$ (0,01 M), Mn^{2+} (0,001 M), H^+ (1,0 M)$|Pt$

care conține volume egale de soluții în cele două semi-celule, să se calculeze potențialul fiecărei semi-celule și tensiunea celulei înainte de reacție și la echilibru.

42. Să se calculeze tensiunea celulei electrochimice:

$Cu|Cu^{2+}$ (0,04 M)$||K[Ag(CN)_2]^-$ (0,02 M), HCN (0,20 M), tampon pH = 9,4$|Ag$.

43. Tensiunea următoarei celule elctrochimice:

$Ag|AgCl$, KCl (1,0 M)$||H^+$ (x M)$|H_2$ (1 atm)$|Pt$

este -0,4380V. Să se calculeze pH-ul soluției necunoscute.

44. Tensiunea electromotoare a celulei galvanice:

(-) Hg_2Cl_2, KCl (sat)$||Fe^{3+}$ (x M), Fe^{2+} (0,1-x) M$|Pt$ (+)

este 0,4120V. Să se calculeze procentul de Fe^{2+} care a fost oxidat la Fe^{3+}.

45. Tensiunea electromotoare a celulei galvanice:

$Pb|Pb^{2+}$ (0,1 M)$||Pb^{2+}$ (x M)$|Pb$

este 0,0089V. Să se calculeze valoarea lui x.

46. Să se scrie reacțiile corespunzătoare, să se calculeze tensiunile celuleior, constanta de echilibru și să se preconizeze dacă reacțiile sunt spontane sau nu, pentru fiecare din următoarele cazuri:

a) $Pb|Pb^{2+}$ (0,1 M)$||I_2$ (1,0 M), I^- (0,001 M)$|Pt$;

b) $Pt|H_2$ (0,5 atm)$|H^+$ (0,01 M)$||Hg_2SO_4$ (sat)$|Hg(l)$, SO_4^{2-} (10^{-4} M)$|Pt$;

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

c) $Pt|Tl^{+}$ (0,1 M), Tl^{3+} (10^{-3} M)$||MnO_4^{-}$ (10^{-3} M), Mn^{2+} (0,1 M), H^{+} (pH = 2,00)|Pt;

d) $Ag|Ag^{+}$ (0,1 M)$||Sn^{4+}$ (0,1 M), Sn^{2+} (0,001 M)|Pt;

e) $Pt|Fe^{2+}$ (0,1 M), Fe^{3+} (0,01 M), HCl (5 M)$||Ce^{4+}$ (0,01 M), Ce^{3+} (0,1 M), HCl (1,0 M)|Pt;

f) $Pt|Ti^{3+}$ (0,01 M), Ti^{4+} (0,1 M), H_3PO_3 (5 M)$||Ti^{4+}$ (0,01 M), Ti^{3+} (10^{-4} M), H_2SO_4 (5 M)|Pt;

47. Se consideră următoarea celulă electrochimică:

$Pt|Fe^{2+}$ (0,01 M), Fe^{3+} (0,001 M), HCl (1,0 M)$||Cr_2O_7^{2-}$ (0,01 M), Cr^{3+} (0,01 M), HCl (1,0 M)|Pt.

Să se evalueze ce efect au asupra celulei următoarele situații:

a) adăugarea a 2 g de $FeCl_2$ în semi-celula din stânga;

b) adăugarea a 2 g de $FeCl_3$ în semi-celula din stânga;

c) adăugarea a 2 g de $K_2Cr_2O_7$ în semi-celula din dreapta;

d) adăugarea a 2 g de $CrCl_3$ în semi-celula din dreapta;

e) neutralizarea 99% din acid în semi-celula din dreapta;

f) adăugarea a 100 mL apă distilată în semi-celula din stânga;

g) adăugarea a 100 mL apă distilată în semi-celula din dreapta.

48. Să se calculeze tensiunea următoarei celule electrochimice:

$Pt|H_2$ (1 atm), H^{+} (0,1 M)$||Ag^{+}$ (0,1 M)|Ag

după fiecare din următoarele situații:

a) în semi-celula din stânga se adaugă 0,1 moli NaOH;

b) în semi-celula din dreapta se adaugă 0,1 moli NaCl;

c) în semi-celula din dreapta se adaugă 1 g pulbere de Ag;

d) presiunea H_2 gazos se reduce la 0,1 atm;

e) în semi-celula din dreapta se adaugă 0,1 moli $AgNO_3$;

f) în semi-celula din stânga se adaugă 500 mL H_2O. Se consideră că volumul fiecărei semi-celule este 1 L.

49. Tensiunea electromotoare a următoarei celule electrochimice

$Cu|Cu^{2+}$ (0,01 M)$||Ag^{+}|Ag$

este 0,4630V. Să se calculeze concentrația ionilor Ag^{+} în semi-celula acestora.

50. Câte grame de $FeCl_3$ trebuie să fie adăugate la 400 mL soluție de Fe^{2+} 0,01 M și HCl 10 M, astfel încât potențialul de reducere pe un fir de Pt imersat în soluția sa să fie de 0,4500V?

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

51. Se consideră următoarea celulă electrochimică:

$ESC||AgNO_3$ (x M)|Ag

a) presupunând coeficienții de activitate egali cu unitatea, să se calculeze concentrația ionilor Ag^+ dacă tensiunea inițială a celulei are valoarea 0,3230V;

b) dacă semi-celula din dreapta conține de asemenea și $NaNO_3$ 0,01 M, să se calculeze tensiunea inițială a celulei;

c) dacă pe durata măsurării tensiunii celulei, instrumentul este pus la un curent cu intensitate medie de 0,1 mA, pentru aproximativ 20 secunde, să se calculeze modificarea în concentrație a ionilor Ag^+;

d) dacă celula considerată presupune o reacție spontană, să se calculeze concentrația ionilor Ag^+ la echilibru. Să se scrie balanța reacției spontane. Se presupune că potențialul ESC este constant și că potențialul semi-celulei din dreapta este stabilit numai de Ag^+/Ag.

52. Să se calculeze tensiunea teoretică a următoarei celule electrochimice la 25°C:

$Ag|AgNO_3$ (1,0 M)||KI, AgI (sat)|Ag

Se vor considera coeficienții de activitate egali cu unitatea și K_{ps} pentru AgI egal cu $8,3\ 10^{-17}$.

53. Care este tensiunea unei celule electrochimice în care semi-celula din stânga este constituită dintr-un electrod de Pt imersat într-o soluție în care concentrația Fe^{3+} este $2\ 10^{-3}$ M.

54. Care este tensiunea următoarei celule electrochimice:

$Pt|Ti^{2+}$ ($3,75\ 10^{-3}$ M), Ti^{3+} ($1,8\ 10^{-3}$ M)$||Br_2(l)$, Br^- ($1,4\ 10^{-2}$ M)|Pt

considerând coeficienții de activitate egali cu unitatea.

55. Să se calculeze tensiunea următoarei celule electrochimice:

$Pt|Fe^{2+}$ (a = $2,33\ 10^{-3}$ M), Fe^{3+} (a = $9\ 10^{-3}$M)$||Ce^{4+}$ (a = $4,25\ 10^{-2}$M), Ce^{3+} (a = $2,65\ 10^{-3}$ M)|Pt

56. Se consideră reacția redox:

$$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \Leftrightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-}$$

a) să se identifice agentul oxidant din membrul stâng al reacției și să se scrie o balanță a semi-reacției pentru oxidant;

b) să se identifice agentul reducător din membrul stâng al reacției și să se scrie o balanță a semi-reacției pentru reducător;

c) câți coulombi de sarcină sunt transferați de la reducător la oxidant când reacționează 10 g de tiosulfat?

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

d) dacă viteza reacţiei este de 10 g tiosulfat consumat pe minut, care este intensitatea curentului (în amperi) care rezultă din conversia reducătorului în oxidant?

57. Să se calculeze tensiunea fiecăreia din următoarele celule electrochimice:

a) $Fe|FeBr_2$ (0,01 M)$||NaBr$ (0,05 M), $Br_2|Pt$;

b) $Cu|Cu(NO_3)_2$ (0,02 M)$||Fe(NO_3)_2$ (0,05 M)$|Fe$;

c) $Hg|Hg_2Cl_2|KCl$ (0,06 M)$|Cl_2$ (0,5 atm)$|Pt$.

58. Să se calculeze tensiunea celulei electrochimice de mai jos:

$Hg|Hg(NO_3)_2|KCl$ (0,1 M)$||KHP$ (0,05 M), H_2 (1 atm)$|Pt$

în care KHP este ftalatul acid de potasiu, deci sarea monopotasică a acidului ftalic.

59. Se consideră următoarea celulă electrochimică:

$Pt|H_2$ (1 atm)$|H^+$ (pH = 3,60)$||Cl^-$ (aq, x M), $AgCl|Ag$

a) să se scrie reacţia de anod pentru semi-celula din stânga;

b) să se scrie reacţia de catod pentru semi-celula din dreapta;

c) să se scrie o balanţă a reacţiei nete de celulă şi ecuaţia lui Nernst pentru această reacţie;

d) dacă tensiunea măsurată a celulei este de 0.4850V, să se calculeze concentraţia Cl^- din compartimentul din dreapta.

60. O semi-celulă electrochimică a fost preparată prin imersarea unui fir de Pt într-un compartiment conţinând un amestec echimolar de Cr^{2+} şi Cr^{3+}. O altă semi-celulă conţine o bară Tl imersată în $TlClO_4$ 1,0 M.

a) să se reprezinte în scris semi-celula;

b) să se calculeze tensiunea celulei;

c) să se scrie ecuaţia reacţiei spontane din celulă;

d) când cei doi electrozi sunt conectaţi printr-o punte de sare şi printr-un fir terminal (Pt sau Tl), care va fi anod ?

61. Să se scrie reacţia corespunzătoare, să se calculeze tensiunile celulelor, să se calculeze constantele de echilibru şi să se precizeze dacă reacţiile sunt sau nu spontane, pentru următoarele cazuri:

a) $Pb|P^{2+}$ (0,01 M)$||I_2$ (1,00 M), I^- (0,001 M)$|Pt$;

b) $Pt|H_2$ (0,5 atm)$|H^+$ (0,0 M)$||Hg_2SO_4$, Hg, SO_4^- (10^{-4} M)$|Pt$;

c) $Pt|Tl^+$ (0,1 M), Tl^{3+} (0,001 M)$||MnO_4$, Mn^{2+} (0,1 M) H^+ (pH = 2)$|Pt$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

d) $Ag|Ag^+$ (0,1 M)$||Sn^{4+}$ (0,1 M), Sn^{2+} (0,001 M)|Pt;
e) $Pt|Fe^{2+}$ (0,1 M), Fe^{3+} (0,01 M), HCl (5 M)$||Ce^{4+}$ (0,01 M), Ce^{3+} (0,1 M), HCl (1 M)|Pt;
f) $Pt|Ti^{3+}$ (0,01 M), Ti^{4+} (0,1 M), H_3PO_4 (5 N)$||Ti^{4+}$ (0,01 M), Ti^{3+} (10^{-4} N), H_2SO_4 (4 N)|Pt.

62. O soluţie conţine Ce^{3+} 0,1 M, Ce^{4+} 0,0001 M, Mn^{2+} 0,0001 M, MnO_4^- 0,1 M şi $HClO_4$ 1,0 M.
a) să se scrie o balanţă a reacţiei nete care se poate produce între speciile din această soluţie;
b) să se calculeze ΔG^0 şi $K_{ech.}$ pentru reacţie;
c) să se calculeze ΔG pentru condiţiile date;
e) la ce pH concentrţiile speciilor Ce^{4+}, Ce^{3+}, Mn^{2+} şi MnO_4^- pot fi în echilibru la 298 K.

63. Să se calculeze tensiunea celulei electrochimice:

$Pt|H_2$ (0,5 atm)$|H^+$ (0,01 M)$||$KCl (0,1 M), AgCl|Ag;

cât şi valoarea constantei de chilibru a reacţiei sale spontane şi să se precizeze polaritatea fiecărui electrod.

64. Să se calculeze constantele de echilibru pentru reacţiile care sunt prezentate mai jos:
a) $H_3AsO_3 + I_3^- + H_2O \Leftrightarrow H_3AsO_4 + 2H^+ + 3I^-$
b) $H_2S + 2Fe^{3+} \Leftrightarrow 2Fe^{2+} + 2H^+ + S$
c) $MnO_4^- + 8H^+ + 5Fe^{2+} \Leftrightarrow Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$
d) $Cd + 2H^+ \Leftrightarrow Cd^{2+} + H_2$
e) $Cd + 2Ag^+ \Leftrightarrow Cd^{2+} + 2Ag$
f) $2AgI + Zn \Leftrightarrow 2Ag + Zn^{2+} + 2I^-$
g) $2Fe^{3+} + Fe \Leftrightarrow 3Fe^{2+}$

65. Folosind datele din anexele referitoare la potenţialele standard de reducere, să se calculeze constanta de echilibru pentru reacţia:

$2Cu^+ \Leftrightarrow Cu^{2+} + Cu$

şi concentraţia ionilor de Cu^{2+}, dacă concentraţia Cu^+ este $7{,}76\ 10^{-4}$ M, considerându-se activităţile identice cu concentraţiile.

66. Să se calculeze constanta de echilibru pentru reacţia:

$2H_2 + O_2 \Leftrightarrow 2H_2O(l)$

şi să se scrie semi-reacţiile semi-celulelor şi celula în care această reacţie se produce.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

67. Să se calculeze constanta de echilibru a reacției:

$3Fe^{3+} + Fe \Leftrightarrow 3Fe^{2+}$

din potențialele standard de reducere ale următoarelor semi-reacții:

$Fe^{3+} + e^- \Leftrightarrow Fe^{2+}$ $\varepsilon^0 = 0,7710V$

$Fe^{2+} + 2e^- \Leftrightarrow Fe$ $\varepsilon^0 = -0,4400V$

68. Din datele prezentate în tabelul potențialelor standard de reducere (anexa 1), să se calculeze constanta de echilibru pentru reacția:

$Cr_2O_7^{2-} + 6Fe^{2+} + 14H^+ \Leftrightarrow 2Cr^{3+} + 6Fe^{3+} + 7H_2O$

69. În vederea determinării produsului de solubilitate al sării AgX, a fost preparată următoarea celulă electrochimică:

$Ag|AgX$ (sat), X^- (0,125 M), H^+ (1,0 M)$|H_2$ (1 atm)Pt

cu o tensiune de 0,1220 V, iar electrodul de argint joacă rolul de anod. Să se calculeze concentrația ionilor de Ag și produsul de solubilitate al sării AgX.

70. Potențialul standard de reducere pentru ionul M^{2+} conform reacției:

$M^{2+} + 2e^- \Leftrightarrow M(s)$ este $\varepsilon^0 = 0,0118V$

Următoarea celulă electrochimică:

$M|MX_2$ (sat), X^- (0,40 M)$||$ESH

a fost realizată astfel încât să aibă o tensiune de 0,2040V, cu electrodul metalului M ca anod. Să se calculeze produsul de solubilitate pentru sarea MX_2.

71. Din potențialele standard corespunzătoare semi-reacțiilor:

$Tl^+ + e^- \Leftrightarrow Tl(s)$ $\varepsilon^0 = -0,3360V$

$TlCl(s) + e^- \Leftrightarrow Tl(s) + Cl^-$ $\varepsilon^0 = -0,5570V$

să se calculeze produsul de solubilitate pentru TlCl.

72. Să se calculeze constanta produsului de solubilitate pentru $Mn(OH)_2$ din următoarele date:

$Mn^{2+} + 2e^- \Leftrightarrow Mn(s)$ $\varepsilon^0 = -1,1800V$

$Mn(OH)_2 + 2e^- \Leftrightarrow Mn(s) + 2OH^-$ $\varepsilon^0 = -1,5560V$

73. Constanta produsului de solubiliate pentru Tl_2S este $1,2\ 10^{-22}$. Să se calculeze potențialul standard de reducere pentru reacția:

$Tl_2S(s) + 2e^- \Leftrightarrow 2Tl(s) + S^{2-}$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

74. Constanta produsului de solubilitate a $Pb_3(AsO_4)_2$ este $4,1\ 10^{-36}$. Să se calculeze potențialul standard de reducere pentru reacția:

$$Pb_3(AsO_4)_2(s) + 6e^- \Leftrightarrow 3Pb(s) + 2AsO_4^{3-}$$

75. Folosind datele din tabelul potențialelor de reducere standard (anexa 1), să se calculeze constantele produsului de solubilitate pentru următorii compuși: a) Hg_2Cl_2; b) AgCl; c) Ag_2CrO_4; d) CuI; e) ZnS; f) $Mn(OH)_2$; g) $PbSO_4$.

76. NaOH este adăugat semi-celulei din stânga a următoarei celule electrochimice:

$$Cu|Cu^{2+}\ (x\ M)||KCl\ (sat),\ Hg_2Cl_2|Hg$$

și precipită $Cu(OH)_2$. pH-ul final al soluției este 9,00 și tensiunea electromotoare a celulei este 0,1640V, când ESC este electrodul pozitiv (catodul). Să se calculeze constanta produsului de solubilitate al $Cu(OH)_2$.

77. Tensiunea electromotoare a celulei galvanice:

$$Ag|AgI,\ I^-\ (0,10\ M)||KCl,\ Hg_2Cl_2|Hg$$

este 0,3310V cu ESC drept electrod pozitiv. Să se calculeze constanta produsului de solubilitate a AgCl

78. Un mililitru de KCl 0,1 M este adăugat la 25 mL de soluție $AgNO_3$ 0,1 M. Un electrod indicator de Ag și un electrod de referință sunt imersați în soluția rezultată și tensiunea electromotoare a celulei este 0,4982V. După adăugarea a încă 29 mL soluție KCl, tensiunea electromotoare a celulei devine 0,1037V. Să se calculeze constanta produsului de solubilitate a AgCl.

79. Următoarea celulă electrochimică

$$Pb(s)|PbCO_3(s)|CaCO_3\ (s,\ calcit)|tampon\ apos\ (pH = 7,00)||tampon\ apos\ (pH = 7,00),\ CaCO_3\ (s,\ aragonit)|PbCO_3(s)|Pb(s)$$

a fost realizată spre a diferenția prin K_{ps} cele două forme de existență ale $CaCO_3(s)$, denumite calcit și aragonit. Fiecare compartiment al celulei conține un amestec solid de $PbCO_3$ ($K_{ps} = 7,4\ 10^{-14}$) și calcit sau aragonit, ambele fiind caracterizate de $K_{ps} \approx 5\ 10^{-9}$. Fiecare soluție care tamponează la pH = 7,00, este un tampon inert și celula este izolată complet de CO_2 atmosferic. Tensiunea măsurată a celulei este -0,0018V. Să se determine raportul constantelor produsului de solubilitate pentru calcit și aragonit.

$$K_{sp}(calcit)/K_{sp}(aragonit) = ?$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

80. Semi-celula electrochimică:

$Pt|H_2$ (1 atm)|HA (0,215 M), NaA (0,116 M)

funcţionează drept anod atunci când este cuplată cu un ESC. Să se calculeze constanta de disociere a acidului slab HA, dacă tensiunea celulei este 0,4130V.

81. Care este constanta de disociere a acidului HX, dacă următoarea celulă electrochimică dezvoltă o tensiune de 0,8320V?

$Pt|H_2$ (1 atm), HX (0,02 M), NaX (0,06 M)||ESC

82. Tensiunea electromotoare a celulei electrochimice

$Hg|Hg_2Cl_2$, KCl (sat)||Q (sat), H_2Q (sat), H_3PO_4 (0,1 M), NaH_2PO_4 (0,1 M)|Pt

este 0,3290V. Să se calculeze constanta de disociere a acidului H_3PO_4, K_1.

83. Tensiunea electromotoare a celulei electrochimice:

$Pt|H_2$ (1 atm)|HA (1,0 M)||KCl (1,0 M), $Hg_2Cl_2|Hg$

este 0,4200V, atunci când un ESC joacă rolul de catod. Să se calculeze constanta de disociere a acidului slab HA.

84. Tensiunea electromotoare a celulei electrochimice

(-)$Pt|H_2$ (1 atm)|NH_4Cl (0,1 M)||KCl (1,0 M), $Hg_2Cl_2|Hg$ (+)

este 0,5820V. Să se calculeze constanta de disociere a amoniacului.

85. Semi-celula electrochimică:

$Pt|H_2$ (1 atm)|HA (0,125 M), NaA (0,116 M)

funcţionează drept anod atunci când este cuplată cu un ESC. Să se calculeze constanta de disociere a acidului slab HA, dacă tensiunea celulei este 0,4130V.

86. Următoarea celulă electrochimică:

$Pt|H_2$ (1 atm)|HA (0,2 M)||ESC

are tensiunea de 0,5120V. Să se calculeze constanta de disociere a acidului HA, neglijând tensiunea de joncţiune ε_{ij}.

87. Utilizând potenţialele de reducere standard $\varepsilon^0_{Ag^+,Ag}$ şi $\varepsilon_{Ag(CN)_2^-,Ag}$, să se calculeze constanta de instabilitate a complexului $[Ag(CN)_2]^-$.

88. Ionul metalic M^{2+} şi anionul A^- formează complexul $[MA]^+$ conform reacţiei:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$M^{2+} + A^- \Leftrightarrow [MA]^+$

50 mL soluție M^{2+} 0,01 M sunt amestecați cu 50 mL soluție de ligand A^- 0,01 M și soluția rezultată este plasată în semi-celula din stânga a următoarei celule galvanice:

(-) $M|M^{2+}$ (x M), $[MA]^+$ (0,005 M)||KCl (1,0 M), $Hg_2Cl_2|Hg$

Tensiunea electromotoare a celulei este 0,2670V. Să se calculeze constanta de instabilitate a complexului $[MA]^+$ știind că $\varepsilon_{M^{2+},M} = -0,1700V$.

89. Să se calculeze tensiunea următoarei celule electrochimice:

$Hg|HgY^{2-}$ ($2\ 10^{-4}$ M), CaY^{2-} ($5\ 10^{-4}$ M), Ca^{2+} (0,1 M)||ESC

soluția este suficient de alcalină și deci EDTA este total complexat. Constantele de formare ale complecșilor sunt $K_{HgY^{2-}} = 6,3\ 10^{21}$ și $K_{CaY^{2-}} = 5\ 10^{10}$.

90. Este cunoscut faptul că ionul de zinc formează un complex relativ stabil cu ligandul Y^{3-} conform echilibrului:

$Zn^{2+} + Y^{3-} \Leftrightarrow ZnY^-$

În vederea determinării constantei de formare a complexului a fost realizată următoarea celulă electrochimică:

$Zn|ZnY^-$ (10^{-4} M), Y^{3-} (0,05 M)||ESC

Tensiunea celulei este 1,5970V când electrodul de Zn funcționează drept anod. Să se calculeze constanta de formare a complexului.

91. Celula electrochimică:

$Cd|CdX_4^{2-}$ (0,2 M), X^{2-} (0,15 M)||ESC

dezvoltă o tensiune de 0,9210V. Să se calculeze constanta de formare a complexului CdX_4^{2-}.

92. Date fiind următoarele informații:

$FeY^- + e^- \Leftrightarrow Fe^{2+} + Y^{4-}$ $\qquad \varepsilon^0 = -0,7300V$

și $K_{f,FeY^{2-}} = 2,1\ 10^{14}$, $K_{fFeY^-} = 1,3\ 10^{25}$, să se calculeze potențialul standard pentru reacția:

$FeY^- + e^- \Leftrightarrow FeY^{2-}$

93. Tensiunea următoarei celule electrochimice:

$Cu|CuY^{2-}$ (10^{-4} M), Y^{4-} (10^{-2} M)||ENH

este 0,2770V. Să se calculeze constanta de formare β a complexului Cu(II) cu EDTA (Y^{4-}).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

94. Să se calculeze potențialul teoretic necesar de începere a depozitării nichelului dintr-o soluție tampon (pH = 7,00) cu concentrația 0,05 M. Se presupune că reacția de la anod este evoluția O_2 la presiunea de 1 atm.

95. Să se calculeze potențialul teoretic necesar începerii depunerii Co dintr-o soluție tampon (pH = 5,80) cu concentrația de 0,0675 M în Co^{2+}. Se presupune că reacția de la anod este evoluția O_2 la presiunea de 1 atm. Să se calculeze potențialul teoretic necesar spre a genera un curent cu intensitatea 0,5 A în celula de mai sus, presupunând rezistența electrică a celulei de 1,25 Ω și că supratensiunea oxigenului la anod este 0,800V.

96. Sn(II) este adesea utilizat în analize pentru reducerea Fe(III) la Fe(II), conform reacției:

$$2Fe^{3+} + SnCl_4^{2-} + 2Cl^- \Leftrightarrow 2Fe^{2+} + SnCl_6^{2-}$$

Să se calculeze concentrația ionilor Fe^{3+}, $SnCl_4^{2-}$, Fe^{2+} și $SnCl_6^{2-}$ într-o soluție care este preparată prin amestecarea a 19 mL de soluție Fe(III) 0,005 M și 1 mL de soluție Sn(II) 0,05 M, după stabilirea echilibrului când concentrația Cl^- este 1,00 M.

97. Utilizând reacția:

$$HPO_4^{2-} + 2H^+ + 2e^- \Leftrightarrow HPO_3^{2-} + H_2O \qquad \varepsilon^0 = -0,2340V$$

și constantele de disociere ale acidului din anexa 3, să se calculeze ε^0 pentru reacția:

$$H_2PO_4^- + 2H^+ + 2e^- \Leftrightarrow H_2PO_3^- + H_2O$$

98. Celula electrochimică următoare:

$Pt|UO_2^{2+}$ (0,05 M), U^{4+} (0.05 M), HCO_2H (0,10 M), HCO_2Na (0,30 M)$||Fe^{3+}$ (0,05 M), Fe^{2+} (0,025 M)|Pt

are tensiunea de 0,9560V. Să se calculeze K_a pentru acidul formic.

99. Să se calculeze potențialul standard pentru semi-reacția

$$Pd(OH)_2(s) + 2e^- \Leftrightarrow Pd(s) + 2OH^-$$

știind că K_{ps} pentru $Pd(OH)_2$ este $3\ 10^{-28}$ și că potențialul standard al reacției:

$$Pd^{2+} + 2e^- \Leftrightarrow Pd(s) + 2OH^- \qquad \text{este } \varepsilon^0 = 0,9150V$$

100. Să se calculeze constanta de echilibru, constanta produsului de solubilitate K_{ps}, pentru TlCl; constanta de formare a complexului $Ag(CN)_2^-$; și constanta de echilibru pentru reacția:

$$U^{4+} + 2Ce^{4+} + 2H_2O \Leftrightarrow UO_2^{2+} + 2Ce^{3+} + 4H^+$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

101. Tensiunea următoarei celule electrochimice:

$Cu|CuY^{2-}$ (10^{-4} M), Y^{4-} (10^{-2} M)||ESC

este de 0,2770V. Să se calculeze constanta de formare a complexului EDTA (Y^{4-}) cu ionul Cu^{2+}.

102. Următoarea celulă electrochimică:

$Cd|CdX_2$ (sat), X^- (0,01 M)||ESC

are tensiunea 1,0340V. Să se calculeze produsul de solubilitate al sării CdX_2.

103. Solubilitatea Br_2 (M = 159,808) în apă este 29 g/L. Dat fiind potențialul pentru următoarea reacție:

$Br_2(aq) + 2e^- \Leftrightarrow 2Br^-$ $\quad \varepsilon^0 = 1,0870V$

să se calculeze potențialul standard, ε^0, pentru semi-reacția:

$Br_2(l) + 2e^- \Leftrightarrow 2Br^-$

104. Tensiunea următoarei celule electrochimice:

$Pt|H_2$ (1 atm)$|RNH_2$ (aq. 0,1 M), $RNH_3^+Cl^-$ (aq. 0,05 M)||ESH

este 0,4900V. Să se calculeze constanta K_b pentru baza organică RNH_2.

105. Pentru semi-reacțiile de mai jos:

$Mg^{2+} + 2e^- \Leftrightarrow Mg(s)$ $\quad \varepsilon^0 = -2,3750V$

$Mg(OH)_2(s) + 2e^- \Leftrightarrow Mg(s) + 2OH^-$ $\quad \varepsilon^0 = -2,6900V$

să se calculeze constanta produsului de solubilitate a $Mg(OH)_2$.

106. Să se calculeze ε^0 și K_{ech} pentru fiecare din reacțiile de mai jos:

a) $I_2(s) + 5Br_2(aq) + 6H_2O \Leftrightarrow 2IO_3^- + 10Br^- + 12H^+$

b) $Cr^{2+} + Fe(s) \Leftrightarrow Fe^{2+} + Cr(s)$

c) $Mg(s) + Cl_2(g) \Leftrightarrow Mg^{2+} + 2Cl^-$

d) $5MnO_2(s) + 4H^+ \Leftrightarrow 3Mn^{2+} + MnO_4^- + 2H_2O$

e) $Ag+ + 2S_2O_3^{2-} \Leftrightarrow Ag(S_2O_3)_2^{3-}$

f) $CuI(s) \Leftrightarrow Cu^+ + I^-$

107. Celula electrochimică de mai jos:

$Hg|Hg(NO_3)_2$ (0,001 M), KI (0,01 M)||ESH

are tensiunea -0,3210V. Să se calculeze K_{ech} pentru reacția:

$Hg^{2+} + 4I^- \Leftrightarrow HgI_4^{2-}$

Se va presupune că Hg există în soluție sub formele Hg^{2+} și HgI_4^{2-}.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

108. Constanta de formare pentru complexul $Cu(EDTA)^{2-}$ este $6,3\ 10^{18}$, iar valoarea lui ε^0 pentru reacţia:

$$Cu^{2+} + 2e^- \Leftrightarrow Cu(s)$$

este 0,3370V. Să se determine ε^0 pentru reacţia:

$$CuY^{2-} + 2e^- \Leftrightarrow Cu(s) + Y^{4-}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

CAPITOLUL II

Metode electrochimice de analiză

2.1 Principiul operaţional al metodelor electrochimice de analiză

Ecuaţiile curbelor intensitate potenţial, i = f(ε), obţinute fie în condiţiile regimului staţionar de difuziune, fie în cele ale unui regim cvasistaţionar, corelează parametri proprii ai unui proces de electroliză, deci ai unui proces de electrod, potenţialul de electrod, ε, şi intensitatea curentului de electroliză, i, lucru pus în evidenţă de ecuaţia (2.1).

$$\varepsilon = \varepsilon_{1/2} + \frac{RT}{zF}\log\frac{i_{d.c} - i}{i - i_{d.a}} \qquad (2.1)$$

corespunzătoare cazului general al unui sistem rapid implicat într-un proces anodic-catodic. În aceste ecuaţii, care pot fi explicitate în raport cu fiecare din cele două mărimi, mai figurează atât potenţialul de semi-undă, $\varepsilon_{1/2}$, mărime independentă de concentraţia speciei electroactive, dar caracteristică acestei specii într-un anumit mediu, putând fi folosită în scopuri calitative, cât şi curentul limită de difuzie, $i_{d.c}$ sau $i_{d.a}$, caracteristică cantitativă a speciei electroactive.

Aceste ecuaţii pot sta la baza unor determinări de concentraţii. Astfel, menţinând intensitatea curentului de electroliză constantă valoarea potenţialului preluat de către un electrod indicator, permite calcularea concentraţiei speciei electroactive sau menţinând potenţialul de electrod constant în domeniul în care i = $i_{d.a}$ sau i = $i_{d.c}$, măsurarea intensităţii permite calcularea speciei electroactive. Pe această cale pot fi realizate cele două tipuri de bază ale metodelor electrochimice de analiză: metode potenţiometrice de analiză şi metode amperometrice de analiză. Atât metodele potenţiometrice cât şi cele amperometrice pot fi realizate atât pe cale directă utilizând diferite metode de etalonare cât şi pe cale indirectă (titrări electrochimice).

2.2. Potenţiometria directă

Potenţiometria presupune măsurarea variaţiei potenţialului unui electrod indicator, respectiv tensiunea unei celule electrochimice ce conţine acest electrod indicator atunci când intensitatea curentului de electroliză

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

este menţinută constantă. Intensitatea curentului poate fi constantă şi nulă (i = 0), caz în care este pusă la punct potenţiometria la curent nul sau statopotenţiometria, dar poate fi i = const. ≠ 0, caz în care se pune la punct potenţiometria la curent impus, anodic (-i ≠ 0) sau catodic (i ≠ 0). Potenţiometria la curent nul poate fi folosită atât în realizarea măsurătorilor directe, cât şi în punerea la punct a titrărilor potenţiometrice la curent nul. În măsurările potenţiometrice directe la curent nul, concentraţia speciei electroactive de interes (a analitului) este calculată din valoarea potenţialului unui electrod indicator, reversibil în raport cu această specie.

În măsurătorile potenţiometrice directe pot fi folosiţi drept electrozi indicatori, în general, numai electrozii al căror potenţial respectă ecuaţia lui Nernst.

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{zF}\ln\frac{a_{Ox}}{a_{Red}} = \varepsilon^{01} + \frac{RT}{zF}\ln\frac{C_{Ox}}{C_{Red}} \qquad (2.2)$$

În principiu, în potenţiometria directă, pentru specia de analizat considerată a fi ionul metalic M^{z+}, există un electrod indicator metalic, M/M^{z+}, pentru care se poate scrie:

$$\varepsilon = \varepsilon^{01} + \frac{RT}{zF}\ln[M^{z+}] \qquad (2.3)$$

Măsurând potenţialul electrodului, ε, şi cunoscând valoarea potenţialului standard formal, ε^{01}, se poate calcula, în principiu, concentraţia analitului $[M^{z+}]$. Variaţia potenţialului electrodului indicator în raport cu variaţia logaritmului concentraţiei analitului, exprimată prin $\Delta\varepsilon/\Delta\ln[M^{z+}]$, se numeşte răspunsul electrodului la variaţia concentraţiei analitului sau sensibilitatea electrodului. Se poate scrie:

$$\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta\ln[M^{z+}]} = \frac{RT}{zF} \qquad (2.4)$$

La 25°C răspunsul unui electrod care respectă legea lui Nernst,va fi:

$$\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta\ln[M^{z+}]} = \frac{0.05916}{z} \text{ volţi/decadă de concentraţie} \qquad (2.5)$$

Există însă şi electrozi care nu prezintă un răspuns dar care pot să fie folosiţi în potenţiometria directă după ce în prealabil au fost etalonaţi. Există, de asemenea şi electrozi care nu numai că nu au răspuns nernstian, dar la care răspunsul lor se modifică în timp. Folosirea acestor electrozi cere o repetare a etalonării în timp, cel mai indicat, înaintea efectuării fiecărei serii de măsurări.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Problema cea mai delicată în potenţiometrie o constituie faptul că potenţialul de electrod descris de ecuaţia (2.2) sau (2.3) nu poate fi măsurat direct (imposibilitate de ordin fizic), ci poate fi măsurată direct doar tensiunea unei celule electrochimice în care electrodul indicator (electrodul pe suprafaţa căruia se produce reacţia electrochimică) este cuplat cu un electrod de referinţă, prin urmare se poate măsura numai variaţia potenţialului electrodului indicator. În aceste condiţii, pe cale potenţiometrică se va măsura tensiunea, respectiv variaţia acesteia, pentru o celulă electrochimică, tensiune care, în primă aproximaţie poate fi scrisă sub forma:

$$\varepsilon_{cel} = \varepsilon_{ind} - \varepsilon_{ref}, \qquad (2.6)$$

unde: ε_{ind} reprezintă potenţialul electrodului pe suprafaţa căruia se realizează reacţia de oxidare sau de reducere (electrod de lucru sau electrod indicator); ε_{ref} reprezintă potenţialul electrodului faţă de care se măsoară variaţia potenţialului electrodului indicator, deci al electrodului de referinţă.

Relaţia (2.6) este corectă atunci când celula electrochimică utilizată este o celulă fără joncţiune. În practica potenţiometrică sunt folosite adesea şi celule cu joncţiune, fie cu contact direct, fie cu contact prin punte de sare. Pentru celule cu joncţiune cu contact direct, tensiunea celulei va fi:

$$\varepsilon_{cel} = \varepsilon_{ind} - \varepsilon_{ref} + \varepsilon_{ij} \qquad (2.7)$$

unde: ε_{ij} este potenţialul joncţiunii lichide dat de mobilităţile diferite ale ionilor prin joncţiunea lichidă, iar pentru celulele cu joncţiune cu contact prin punte de sare, tensiunea celulei va fi:

$$\varepsilon_{cel} = \varepsilon_{ind} - \varepsilon_{ref} + (\varepsilon_{ij1,3} - \varepsilon_{ij2,3}) \qquad (2.8)$$

unde diferenţa între cele două potenţiale de difuziune $\varepsilon_{ij1,3} - \varepsilon_{ij2,3}$ poartă denumirea de tensiune reziduală de difuziune.

Potenţialele de difuziune pun probleme spinoase în practica analitică, în special în potenţiometria directă, datorită faptului că acestea sunt tensiuni de neechilibru care se modifică în timp şi care depind de concentraţia analitului. Aceste potenţiale nu pot fi măsurate cu precizie, iar acţiunea lor nu poate fi înlăturată total, ci doar minimalizată. Calculul teoretic al acestui potenţial se poate face cu ajutorul ecuaţiei lui Henderson:

$$\varepsilon_{ij} = -\frac{RT}{F}\int_1^2 \sum \frac{t_i}{z_i} d(\ln m_i \gamma_i) \qquad (2.9)$$

în care: t_i este numărul de transport în soluţie al ionului i; z_i este sarcina ionului i; 1 şi 2 simbolizează cele două faze lichide ale joncţiunii lichide considerate.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Alegerea aparaturii și a tehnicii de lucru pentru măsurarea tensiunii celulelor electrochimice se face în primul rând ținând cont de valoarea rezistenței electrice a acestora. În funcție de natura electrozilor și de concentrația soluțiilor de electroliți care alcătuiesc celula electrochimică, rezistența electrică a acesteia poate varia între limite foarte largi: 10^4-$10^8\Omega$ Rezistența electrică interioară a celulei joacă un rol important în alegerea aparaturii necesare măsurării tensiunii celulei, deoarece pe durata măsurării intensitatea curentului electric care o străbate, trebuie să fie cu atât mai mică cu cât rezistența electrică internă a celulei este mai mare. În caz contrar, se va măsura o tensiune corespunzătoare rezistenței circuitului electric folosit.

Instrumentele cu ajutorul cărora se măsoară tensiunea unei celule electrochimice sunt: potențiometrele, mV-metrele, pH-metrele și ion-metrele.

Așa cum s-a arătat anterior, în măsurările potențiometrice sunt preferați electrozi al căror răspuns este de tip nernstian dar în anumite condiții sunt folosiți și electrozii care nu posedă un astfel de răspunas, cu condiția etalonării prealabile a acestora. Multitudinea acestor electrozi a făcut necesară clasificarea făcută în funcție de natura speciei în raport cu care electrodul este reversibil (a cărei activitate o indică electrodul). Din punct de vedere didactic este necesară următoarea clasificare:

(a) electrozi convenționali; (b) electrozi ion-selectivi (EIS).

(a) Electrozi convenționali. Electrozii considerați sub această denumire, pot fi subâmpărțiți în patru mari categorii:

Electrozi de speța zero, denumiți și electrozi redox, sunt constituiți dintr-un metal nobil (platină,aur...) imersat în soluția unui cuplu redox oxidant-reducător și care are la baza funcționării sale următorul echilibru:

$$Ox + ze^- \Leftrightarrow Red, \qquad (2.10)$$

ai cărui participanți sunt solubili.

În acest caz metalul electrodic nobil (Pt, Au,) servește numai ca suport pentru electronii transferați, deci preia potențialul cuplului redox din soluția în care este imersat, potențial dat de ecuația lui Nernst:

$$\varepsilon = \varepsilon^0_{Ox,Red} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \qquad (2.11)$$

Electrozi de speța I-a, care sunt constituiți dintr-un metal M imersat într-o soluție care conține ionii metalului, M^{z+}, și care au la bază reacția:.

$$M^{z+} + ze^- \Leftrightarrow M^0 \qquad (2.12)$$

pot fi reprezentați prin semi-celula: M/M^{z+}, pentru care:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\varepsilon = \varepsilon^{0'}_{M,M^{z+}} + \frac{RT}{zF}\ln[M^{z+}] \qquad (2.13)$$

Argintul, mercurul și în anumite condiții cuprul și bismutul reacționează reversibil. Metalele obișnuite nu reacționează reversibil.

Electrozi de speța a II-a, care sunt constituiți dintr-un metal M aflat în contact cu o sare greu solubilă a ionilor săi, MX, imersat într-o soluție a sării greu solubile, ce are la baza funcționării sale următoarea reacție:

$$MX + ze^- \Leftrightarrow M + X^{z-} \qquad (2.14)$$

pot fi reprezentați prin semi-celula: M, $MX|X^{z-}$, pentru care:

$$\varepsilon = \varepsilon^{0'} - \frac{RT}{zF}\ln[X^{z-}] \qquad (2.15)$$

Această categorie de electrozi cuprinde sisteme de tipul: Ag, $AgX|X^-$ (X^-, = Cl^-, Br^- sau I^-); Pb, $PbSO_4|SO_4^{2-}$; $Hg|Hg_2Cl_2|Cl^-$ și sunt reversibili față de anionul sării greu solubile.

Electrozii de speța a III-a, care sunt constituiți dintr-un metal, M, aflat în contact cu o sare greu solubilă a acestui metal, MX, în contact cu o sare greu solubilă a altui metal, M', dar cu anion comun, M'X, sistemul astfel format fiind imersat într-o soluție a sării celui de-al doilea metal. Un asemenea electrod are la baza funcționării sale următoarea reacție:

$$M_mX_n + mM'^{z+}\ mze^- \Leftrightarrow mM + M'_mX_n, \qquad (2.16)$$

și pot fi reprezentați printr-o semi-celulă de forma: M, MX, M'X|M'^{z+} pentru care:

$$\varepsilon = \varepsilon^{0'} + \frac{RT}{zF}\ln[M'^{z+}] \qquad (2.17)$$

Dintre sistemele de acest gen pot fi amintite: Ag, AgI, TlI|Tl^+; Hg|HgS, $CuS|Cu^{2+}$; Pb, $PbSO_4$, $CaSO_4|Ca^{2+}$; $Hg|HgWO_4$, $CaWO_4|Ca^{2+}$; M, MC_2O_4, $CaC_2O_4|Ca^{2+}$ unde M = Zn, Cu, Pb și Hg (mercuros).

Electrozii convenționali din cele patru categorii, în funcție de condițiile de lucru, pot acționa atât ca electrozi indicatori cât și ca electrozi de referință. Totuși, drept electrozi de referință cel mai des utilizați sunt electrozii de speța zero ($Pt|H_2$ (1 atm)$|H^+$ (a_{H^+} = 1,00 M) și electrozii de speța a II-a (Ag,AgCl|Cl^-, $Hg|Hg_2Cl_2|Cl^-$; $Hg|Hg_2SO_4|K_2SO_4$(sat)).

(a) Electrozi ion-selectivi. Electrozii ion-selectivi fac parte din categoria sensorilor electrochimici și sunt semi-celule electrochimice pentru care la interfața electrod-electrolit apare o diferență de potențial, datorită repartizării inegale a sarcinilor electrice în cele două faze, denumită

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

potențial de membrană. Interfața se realizează cu ajutorul unor membrane selective, care reprezintă regiuni din spațiu și care acționează astfel încât transportul de substanță între cele două faze aflate în contact, să fie modificat sau inhibat față de transportul care s-ar instala dacă cele două faze ar fi în contact direct. Aceste fenomene conduc la apariția potențialului de membrană, care în majoritatea cazurilor poate fi corelat cu activitatea ionilor analit (A) din soluția exterioară în care este imersat electrodul, conform relației:

$$\varepsilon = \varepsilon_{const.} + S\log(a_A) = \varepsilon^{0'} + S\log[A] \qquad (2.18)$$

Cum însă este imposibil să se măsoare în valoare absolută diferența de potențial între două faze, respectiv a potențialului de membrană, ci numai variația acestuia, este necesar să se apeleze la o celulă electrochimică în care electrodul ion-selectiv este cuplat cu un electrod de referință potrivit ales, iar tensiunea măsurată a celulei va fi de forma:

$$\varepsilon_{cel} = \varepsilon^{0''}_{cel} + S\log[A] \qquad (2.19)$$

în care: $\varepsilon^{0''}$ reprezintă suma unor constante, incluzând potențialul standard al electrodului indicator, potențialul electrodului de referință și potențialul de joncțiune lichidă (în cazul unei serii de soluții cu tărie ionică constantă, logaritmul coeficientului de activitate al analitului poate fi inclus în $\varepsilon^{0''}_{cel}$, adică $\varepsilon^{0''}_{cel} = \varepsilon^{0'} + \varepsilon_{ref} + \varepsilon_{ij} + S\log\gamma_A$; S este un termen prelogaritmic care în mod obișnuit se numește coeficient de pantă sau coeficient Nernst).

Dacă în afara ionului analit, A, de determinat (ionul primar) soluția mai conține și alți ioni, selectivitatea electrodului va fi afectată, motiv pentru care ecuația (2.19) trebuie corectată, astfel încât potențialul de electrod să conțină și contribuția ionilor interferenți:

$$\begin{aligned}\varepsilon_{cel} &= \varepsilon^{0'}_{cel} + S\log(a_A + k^{pot}_{A,B_1}\cdot a_{B_1}^{\frac{z_A}{z_{B_1}}} + k^{pot}_{A,B_2}\cdot a_{B_2}^{\frac{z_A}{z_{B_2}}} + \ldots + k^{pot}_{A,B_N}\cdot a_{B_N}^{\frac{z_A}{z_{B_N}}}) = \\ &= \varepsilon^{0'}_{cel} + S\log(a_A + \sum_{i=1}^{N} k^{pot}_{A,B_N}\cdot a_{B_N}^{z_A/z_{B_N}})\end{aligned} \qquad (2.20)$$

unde: a_{B_1}, a_{B_2}, ...a_{B_N}, sunt activitățile ionilor interferenți cu sarcinile corespunzătoare: z_{B_1}, z_{B_2}, ...z_{B_N}. k^{pot}_{A,B_1}, k^{pot}_{A,B_2}, k^{pot}_{A,B_N} sunt coeficienții care determină contribuția fiecărui ion interferent la valoarea ε_{cel} măsurată, cunoscuți sub denumirea de coeficienți potențiometrici de selectivitate ai electrodului ion-selectiv pentru ionii interferenți B_1, B_2...B_N. Valoarea coeficientului potențiometric de selectivitate k^{pot}_{A,B_i}, este determinată de mai mulți facori, dintre care pot fi amintiți: raportul

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

dintre mobilitățile relative ale lui A și B_i în membrană și de echilibrul reacției de schimb:

$$B_i(sol) + A(membr.) \Leftrightarrow B_i(membr.) + A(sol) \quad (2.21)$$

În mod obișnuit, coeficienții potențiometrici de selectivitate iau valori în domeniul $1\ 10^{-4}$-$1\ 10^{4}$, un electrod fiind considerat selectiv când $k^{pot}_{A,B_i}<1$ și foarte selectiv când $k^{pot}_{A,B_i}<<1$. Prin urmare, interferența lui B_i crește cu creșterea lui k^{pot}_{A,B_i} și a raportului a_{Bi}/a_A.

Deși tensiunea oricărui tip de celulă electrochimică folosită în potențiometrie poate fi determinată (măsurată) cu precizie mulțumitoare, determinarea directă prin calcul a logaritmului cu semn schimbat al activității unui analit (pH, pM, pX) din valoarea tensiunii măsurate pe o celulă electrochimică, constituie o problemă extrem de delicată. Aceste dificultăți de ordin teoretic cât și experimental au impus introducerea unor condiții de standardizare a măsurătorilor potențiometrice de pH, pM, pX, condiții care permit măsurarea unei mărimi cu semnificație cât mai apropiată de relația de definiție.

Măsurarea pH-ului este probabil cea mai comună dintre toate măsurătorile chimice, și în mod obișnuit, în ultimii ani, se realizează aproape exclusiv pe cale potențiometrică.

Pentru determinarea potențiometrică a pH-ului se folosesc electrozi indicatori ai ionilor de hidrogen (electrodul de hidrogen, electrodul de sticlă, electrodul de chinhidronă, electrodul de stibiu) în celule electrochimice fără sau cu joncțiune lichidă. Cel mai adesea se folosește electrodul de sticlă cu electrodul de calomel ca electrod de referință intern, în celule electrochimice de tipul:

$$Ag, AgCl|HCl\ (0.1\ M)|\underset{\text{sticlă}}{\text{membrană de}}|H^+\ (x\ M)|KCl\ (sat)|Hg_2Cl_2|Hg \quad (2.22)$$

Potențialul electrodului de sticlă în funcție de pH este descris de ecuația:

$$\varepsilon = k + S \log(a_{H^+}) = k - S\ pH \quad (2.23)$$

unde: k este o constantă, care depinde de compoziția sticlei și condiția fizică a suprafețelor membranei de sticlă, de temperatură, de potențialul electrodului de referință intern și de a_{H^+} a soluției tampon interne. Tensiunea celulei (2.22) va fi egală cu:

$$\varepsilon_{cel} = \varepsilon_{dr} - \varepsilon_{st} = \varepsilon_{ref} - [k + S \log(a_{H^+})] =$$

$$(\varepsilon_{ref} - k) - S \log a_{H^+} = \varepsilon' - S \log a_{H^+} = \varepsilon' + S\ pH \quad (2.24)$$

Deoarece este imposibil să se construiască doi electrozi de sticlă identici, care să indice exact același pH (sau potențial) atunci când sunt imersați în aceeași soluție și deoarece potențialul unui electrod de sticlă nu

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

rămâne constant pentru o perioadă mai lungă de timp, pH-metrul trebuie etalonat cu soluții tampon standard de pH, al căror pH este cunoscut. Notând cu $\varepsilon_{cel,x}$ și $\varepsilon_{cel,s}$, tensiunile celulei cu soluția de pH cunoscut și respectiv cu soluția tampon standard (condițiile experimentale se mențin identice pe durata calibrării pH-metrului și a măsurarii pH-ului și se presupune că potențialul de joncțiune rămâne constant în toate măsurările). Dacă $(pH)_x$ și $(pH)_s$ sunt valorile de pH corespunzătoare celor două soluții, atunci pH-ul soluției necunoscute, este calculat din relația (definiția operațională a pH-ului):

$$(pH)_x = (pH)_s + \frac{(\varepsilon_{cel,x} - \varepsilon_{cel,s})F}{2.303RT} = (pH)_s + \frac{\varepsilon_{cel,x} - \varepsilon_{cel,s}}{S}$$

sau (2.25) și (2.26)

$$(pH)_x = (pH)_s + \frac{\varepsilon_{cel,x} - \varepsilon_{cel,s}}{0.05916} \qquad \text{(pentru } 25^0\text{C)}$$

Similar, pentru un electrod ion-selectiv care răspunde la variația activității cationului M^{z+}, se poate scrie:

$$(pM)_x = (pM)_s + \frac{\varepsilon_{cel,x} - \varepsilon_{cel,s}}{S} \qquad (2.27)$$

unde pM_X și pM_S reprezintă logaritmul zecimal cu semn schimbat al activității ionului M^{z+} în soluția necunoscută și respectiv în soluția standard. Similar, pentru un anion A^{z-} se poate scrie ecuația:

$$(pA)_x = (pA)_s + \frac{\varepsilon_{cel,x} - \varepsilon_{cel,s}}{S} \qquad (2.28)$$

Exemplul 25. Să se calculeze pH-ul unei soluții dacă potențialul electrodului de sticlă față de un electrod Ag, AgCl|Cl^- (la 20°C) este de -0,1330V. Potențialul electrodului de sticlă față de electrodul de Ag, AgCl| Cl^- într-o soluție tampon standard de pH cu $(pH)_s$ = 3,28 este -0,0330V.

Rezolvare:

$\varepsilon_{cel,x} = \varepsilon_{dr} - \varepsilon_{stg} = \varepsilon_{ind} - \varepsilon_{ref} = \varepsilon^{0'} + 0{,}058\log(a_{H^+})_x - \varepsilon_{ref} =$
$= \varepsilon^{0'} - \varepsilon_{ref} - 0{,}058\ (pH)_x$

$\varepsilon_{cel,s} = \varepsilon_{ind} - \varepsilon_{ref} = \varepsilon^{0'} + 0{,}058\log(a_{H^+})s - \varepsilon_{ref} = \varepsilon^{0'} - \varepsilon_{ref} -$
$-0{,}058(pH)_S.$

$\varepsilon_{cel,x} - \varepsilon_{cel,s} = \varepsilon^{0'} - \varepsilon_{ref} - 0{,}058(pH)_s - \varepsilon^{0'} + \varepsilon_{ref} - 0{,}058(pH)_s$

$\varepsilon_{cel,x} - \varepsilon_{cel,s} - 0{,}058(pH)_s = -0{,}058(pH)_s$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$(pH)_x = (pH)_s - \frac{\varepsilon_{cel,x} - \varepsilon_{cel,s}}{0.058} = 3.28 - \frac{-0.1330 + 0.0330}{0.058} = 5.00$$

Exemplul 26. Următoarea celulă electrochimică:

$Hg|Hg_2Cl_2|KCl$ (sat) $||H^+$ (a_{H^+} = x M)|electrod de sticlă

a fost găsită ca prezentând o tensiune cu valoare de 0,2158V, când soluția din compartimentul din dreapta al celulei a fost un tampon cu pH = 4,00.

a) să se calculeze pH-ul soluției necunoscute pentru care a fost obținută următoarea tensiune (tensiunea celulei se consideră crescătoare cu creșterea pH-ului); 1) 0,2420V; 2) 0,0810V; 3) 0,5230V;

b) ce tensiune va fi măsurată într-o soluție de acid acetic 0,1 M (se presupune că $a_{H^+} = [H^+]$)?

Rezolvare:

a) Substituind datele problemei în ecuația (2.26), rezultă:

$$(1)\quad (pH)_x = 4.00 + \frac{0.2420 - 0.2150}{0.05916} = 4.46$$

$$(2)\quad (pH)_x = 4.00 + \frac{0.0810 - 0.2150}{0.05916} = 1.73$$

$$(3)\quad (pH)_x = 4.00 + \frac{0.5230 - 0.2150}{0.05916} = 9.21$$

b) pH-ul soluției de acid acetic 0,1 M va fi:

$$pH = \frac{pK_a}{2} - \frac{1}{2}\log[H^+] = 2.38 + 0.50 = 2.88$$

$$2.88 = 4.00 + \frac{(\varepsilon_{cel})_x - 0.2150}{0.05916}$$

$$\Rightarrow (\varepsilon_{cel})_x = 0.1482V$$

Exemplul 27. Potențialul unui electrod calciu ion-selectiv imersat într-o soluție cu concentrația de 2 10^{-3} M este 0,01470V față de un electrod de referință potrivit ales. Dacă potențialul acestui electrod în soluția cu concentrația necunoscută în Ca^{2+} este 0,0267V, să se calculeze concentrația Ca^{2+} în această soluție. Ambele soluții au aceeași tărie ionică și se consideră situația în care concentrația este identică cu activitatea.

Rezolvare:

Substituind datele problemei în ecuația (2.27) se obține:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$(pCa)_x = (pCa)_s + \frac{(\varepsilon_{cel,x} - \varepsilon_{cel,s})2}{0.05916} = -\log 2 \cdot 10^{-3} + \frac{0.0267 - 0.0147}{0.05916} = 2.95$$

$$[Ca^{2+}] = 10^{-2.95} = 0.00112M$$

Exemplul 28. Care este pH-ul teoretic şi pH-ul experimental al unei soluţii de NaOH 0,01 N în NaCl 0,10 M, dacă coeficientul potenţiometric de selectivitate $k^{pot}_{H^+,Na^+}$ pentru electrodul de sticlă utilizat are valoarea $5\ 10^{-11}$ ($\gamma_{HO^-} = \gamma_{Na^+} = 0,746$).

Rezolvare:

Tăria ionică a soluţiei care conţine NaOH 0,01 M şi NaCl 0,1 M este 0,110. Activităţile speciilor ionice din soluţie vor fi:

$a_{HO^-} = 0,746\ 0,01 = 0,00746$ M

$a_{Na^+} = 0,746(0,1 + 0,01) = 0,08206$ M

$a_{H^+} = 1,00\ 10^{-14}/1,46\ 10^{-3} = 1,34\ 10^{-12}$ M

şi deci:

$(pH)_{teor} - \log(a_{H^+}) = -\log(1,34\ 10^{-12}) = 11,87$

$(pH)_{exp} = -\log(a_{H^+} + k^{pot} a_{Na^+}) =$

$-\log(1,34\ 10^{-12} + 5\ 10^{-11}\ 0,08206) = 11,28$

Eroarea absolută va fi:

$\Delta pH = (pH)_{teor} - (pH)_{exp} = 11,87 - 11,28 = 0,61$

Exemplul 29. Să se calculeze pH-ul unei soluţii dacă un electrod din Pt imersat în această soluţie când se adaugă chinhidronă, capătă un potenţial $\varepsilon = 0,1890$V faţă de ESC. Potenţialul standard ε^{01} al electrodului de chinhidronă (la 20°C) este egal cu 0,7030V iar pentru ESC este $\varepsilon_{ESC} = 0,2470$V.

Rezolvare:

Tensiunea celulei electrochimice realizate va fi:

$\varepsilon_{cel} = \varepsilon_{ind} - \varepsilon_{ref}$ $\qquad \varepsilon_{cel} = 0,1890$V

$\varepsilon_{ind} = \varepsilon^0 - 0,05800\log a_{H^+} = \varepsilon^0 + 0,058pH$

$\varepsilon_{ref} = 0,2470$V

$0,1890 = -(0,7030 + 0,058pH - 0,2470)$

$0,058pH = 0,7030 - 0,2470 + 0,1890;\quad pH = 4,80$

Exemplul 30. Dacă $\Delta\varepsilon$ este eroarea absolută de măsurare a potenţialului unui electrod indicator, C este concentraţia ionului analit măsurat i şi z_i este

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

sarcina sa electrică (cu semnul algebric), să se arate că eroarea relativă la temperatura camerei este redată de ecuația:

$$\% \text{ eroare} = \frac{\Delta C_i}{C_i} 100 \cong 4 z_i \Delta\varepsilon$$

Rezolvare:

Dacă ε este valoarea reală a potențialului electrodului care corespunde concentrației C_i atunci:

$$\varepsilon = \varepsilon^{0'} + \frac{RT}{zF} \ln C_i \qquad (I)$$

Datorită erorii absolute Δε introdusă în operația de măsurare a potențialului electrodului valoarea măsurată a acestuia va fi ε + Δε și corespunde concentrației $C_i + \Delta C_i$ și deci:

$$\varepsilon + \Delta\varepsilon = \varepsilon^{0'} + \frac{RT}{z_i F} \ln(C_i + \Delta C_i) \qquad (II)$$

Scăzând membru cu membru ecuațiile (I) și (II) rezultă:

$$\varepsilon + \Delta\varepsilon - \varepsilon = \varepsilon^{0'} + \frac{RT}{z_i F} \ln(C_i + \Delta C_i) - \varepsilon^{0'} - \frac{RT}{z_i F} \ln C_i$$

$$\Delta\varepsilon = \frac{RT}{z_i F} \ln \frac{C_i + \Delta C_i}{C_i}$$

$$\Delta\varepsilon = \frac{RT}{z_i F} \ln(1 + \frac{\Delta C_i}{C_i})$$

Dacă $\Delta C_i / C_i << 1$, care este adevărată pentru valori mici ale lui Δε, pe baza relației aproximative: ln(1 + x) = x (serii Taylor pentru |x| << 1), rezultă:

$$\Delta\varepsilon = \frac{RT}{z_i F} \ln \frac{\Delta C_i}{C_i} \quad \text{deci}$$

$$\text{eroarea } \% = \frac{\Delta C_i}{C_i} 100 = \frac{(96148.5\ C/echiv)(z \cdot echiv/mol)(\Delta\varepsilon\ mV)}{(8314.3\ mV\ C\ K^{-1})(298.15^{\circ} K)} = 3.89 z_i \Delta\varepsilon$$

eroarea % ≈ $4 z_i \Delta\varepsilon$

Exemplul 31. Să se calculeze eroarea relativă în determinarea activității ionilor Ca^{2+}, dintr-o soluție de $CaCl_2$-NaCl, utilizând un electrod Ca-ion-

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

selectiv dacă $a_{Ca}2+ = 2\ 10^{-3}$ M, $a_{Na}+ = 0,25$ M și $k^{pot}_{Ca2+,Na+} = 0,0016$. Care este eroarea relativă considerată în determinarea pCa ?

Rezolvare:

Potențialul electrodului Ca-ion-selectiv poate fi exprimat în două moduri:

$$\varepsilon = \varepsilon^{o'} + \frac{RT}{zF}\ln(a_{Ca^{2+}} + x \cdot a_{Ca^{2+}})$$

$$\varepsilon = \varepsilon^{o'} + \frac{RT}{zF}\ln(a_{Ca^{2+}} + k^{pot}_{Ca^{2+},Na^{+}} \cdot a^{2/1}_{Na^{+}})$$

Scazand cele doua relatii membru cu membru rezulta:

$$\frac{RT}{zF}\ln(a_{Ca^{2+}} + x \cdot a_{Ca^{2+}}) = \frac{RT}{zF}\ln(a_{Ca^{2+}} + k^{pot}_{Ca^{2+},Na^{+}} \cdot a^{2/1}_{Na^{+}})$$

$$\Rightarrow x = \frac{k^{pot}_{Ca^{2+},Na^{+}} \cdot a^{2/1}_{Na^{+}}}{a_{Ca^{2+}}}$$

$$x\% = (0.0016 \cdot 0.2502/2 \cdot 10^{-3}) \cdot 100 = 5\%$$

Exemplul 32. O soluție de NH_4NO_3 cu concentrația de $2\ 10^{-3}$ M devine subiectul unei acțiuni bacteriologice în care se produce reducerea NO_3^- la NH_4^+. Reducerea este urmărită pe cale potențiometrică cu ajutorul unor electrozi NH_4^+ și respectiv NO_3^--ion-selectivi. Potențialul electrodului NH_4^+-ion-selectiv era 0,0401V înaintea acțiunii bacteriologice și 0,0490V după, în timp ce potențialul inițial al electrodului NO_3^--ion-selectiv este 0,0886V. Să se calculeze potențialul electrodului NO_3^--ion-selectiv după acțiunea bacteriologică.

Rezolvare:

Inițial $[NO_3^-] = [NH_4^+] = 2\ 10^{-3}$ M, considerând NH_4NO_3 total disociat. Potențialul electrodului NH_4^+-ion-selectiv inițial va fi:

$0,0401 = \varepsilon^{0'}{}_{NH_4^+} + 0,05916\log[NH_4^+]$

$0,0490 = \varepsilon^{0'}{}_{NH_4^+} + 0,05916\log\{[NH_4^+] - \Delta[NH_4^+]\}$

Scăzând cele două ecuații membru cu membru rezultă:

$0,0410 - 0,0490 = \varepsilon^{0'}{}_{NH_4^+} + 0,05916\log(2\ 10^{-3}) - \varepsilon^{0'}{}_{NH_4^+} -$

$0,05916\log(2\ 10^{-3} - \Delta[NH_4^+])$,

$\Delta[NH_4^+] = 0,8278\ 10^{-3}$ M

Dar pe durata acțiunii bacteriologice:

$\Delta[NH_4^+] = \Delta[NO_3^-] = 0,8278\ 10^{-3}$ M

Potențialul electrodului azotat ion-selectiv va fi:

$0,0884 = \varepsilon^{0'}{}_{NO_3^-} + 0,05916\log(2\ 10^{-3})$,

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

iar după acțiunea bacteriologică:

$$\varepsilon_{NO_3^-,final} = \varepsilon^{0'}{}_{NO_3^-} - 0{,}05916\log(2\ 10^{-3} + \Delta[NO_3^-])$$

Scăzând membru cu membru ultimele două relații se obține:

$$\varepsilon_{NO_3^-,final} = 0{,}0886 + 0{,}173 - 0{,}1596 = 0{,}1023$$

$$\varepsilon_{NO_3^-,final} = 0{,}1023V$$

Exemplul 33. În cadrul unui experiment de laborator sunt dizolvate în apă distilată x mg $Na_2SO_4\ nH_2O$ și soluția obținută este diluată la 1000 mL, obținându-se astfel soluția A. 2x mg de Na_2SO_4 anhidru sunt dizolvate în apă distilată și soluția obținută este diluată tot la 1000 mL, obținându-se astfel soluția B. Potențialul unui electrod sodiu-ion-selectiv față de un electrod de referință potrivit ales, este $\varepsilon_1 = 0{,}1286V$ în soluția A și respectiv $\varepsilon_2 = 0{,}1675V$ în soluția B. Să se calculeze numărul de molecule de apă n din sarea $Na_2SO_4\ nH_2O$. Se vor considera activitățile egale cu concentrațiile ($\mu_{Na_2SO_4} = 142{,}04$ g mol^{-1}; $\mu_{H_2O} = 18{,}02$ g mol^{-1}).

Rezolvare:

$$a_1 = [Na^+]_1 = \frac{2x}{\mu_1 V} = \frac{2x\cdot 10^{-3}}{142.04 + n18.02};\ a_2 = [Na^+]_2 = \frac{2\cdot 2x}{\mu_2 V} = \frac{4x\cdot 10^{-3}}{142.04};$$

$$\varepsilon_1 = \varepsilon^{01} + \frac{RT}{F}\ln a_1$$

$$0.1286 = \varepsilon^{01} + 0.05916\log\frac{2x\cdot 10^{-3}}{142.04 + n18.02}$$

$$0.1675 = \varepsilon^{01} + 0.05916\log\frac{4x\cdot 10^{-3}}{142.04}$$

Scăzând cele două ecuații membru cu membru se obține:

$$\frac{0.1286 - 0.1675}{0.05916} = \log\frac{2x\cdot 10^{-3}}{142.04 + n18.02}\cdot\frac{142.o4}{4x\cdot 10^{-3}}$$

$$62.4888 + 7.9288n = 142.04;\quad n \cong 10$$

Exemplul 34. Potențialul unui electrod sodiu-ion-selectiv, măsurat față de ESC, într-o soluție care conține NaCl, pentru care $a_{Na^+} = 0{,}01$ M, este $\varepsilon_1 = 0{,}0320V$, iar într-o soluție de KCl, pentru care $a_{K^+} = 0.01$ M este $\varepsilon_2 = 0.0720V$. Să se calculeze coeficientul potențiometric de selectivitate $k^{pot}{}_{Na^+,K^+}$ al electrodului.

Rezolvare:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\varepsilon_{cel_1} = \varepsilon_{ind} - \varepsilon_{ref} = \varepsilon^{01} + \frac{RT}{F}\ln a_{Na^+} - \varepsilon_{ref}$$

$$\varepsilon_{cel_2} = \varepsilon_{ind} - \varepsilon_{ref} = \varepsilon^{01} + \frac{RT}{F}\ln(k^{pot}_{Na^+,K^+} \cdot a_{K^+}^{1/1}) - \varepsilon_{ref}$$

Scăzând cele două ecuatii membru cu membru,

$$\varepsilon_{cel_2} - \varepsilon_{cel_1} = \varepsilon^{01} + \frac{RT}{F}\ln(k^{pot}_{Na^+,K^+} \cdot a_{K^+}^{1/1}) - \varepsilon^{01} + \frac{RT}{F}\ln a_{Na^+}$$

$$\frac{\varepsilon_{cel_2} - \varepsilon_{cel_1}}{0.05916} = \ln\frac{k^{pot}_{Na^+,K^+} \cdot a_{K^+}^{1/1}}{a_{Na^+}} \text{ de unde rezultă}$$

$$k^{pot}_{Na^+,K^+} = 4.7438$$

Exemplul 35. Activitatea ionului Ca^{2+} este măsurată cu ajutorul unui electrod calciu-ion-selectiv, într-o soluție conținând peste 0,5 M de Na. Să se calculeze activitatea minimă a ionilor de Ca^{2+}, care poate fi măsurată, astfel încât să nu depășească 3 % ($k^{pot}_{Ca^{2+},Na^+}$ =0,0016)

Rezolvare:

Expresia potențialului electrodului ion-selectiv pentru Ca^{2+} poate fi redată prin ecuațiile de mai jos:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{2F}\ln(a_{Ca^{2+}\,min} + \frac{3}{100}a_{Ca^{2+}\,min}); \varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{2F}\ln(a_{Ca^{2+}\,min} + k^{pot}_{Ca^{2+},Na^+} \cdot a_{Na^+}^{2/1})$$

Scăzând cele două ecuatii membru cu membru se obtine:

$$a_{Ca^{2+}\,min} + \frac{3}{100}a_{Ca^{2+}\,min} = {}_{Ca^{2+}\,min} + k^{pot}_{Ca^{2+},Na^+} \cdot a_{Na^+}^{2/1}$$

$$0.03a_{Ca^{2+}\,min} = k^{pot}_{Ca^{2+},Na^+} \cdot a_{Na^+}^{2/1}$$

$$a_{Ca^{2+}\,min} = 0.0133M$$

Exemplul 36. Să se calculeze activitatea ionilor interferenți care pot fi tolerați într-o soluție pentru măsurarea unei activități $a_{Ca^{2+}} = 5\ 10^{-3}$ M cu o eroare nu mai mare decât 3%, dată de interferențe. Ionii interferenți și coeficienții de selectivitate sunt: Cu^{2+} (0.27); K^+ (0,0001) și Mg^{2+} (0,01).

Rezolvare:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\varepsilon_1 = \varepsilon^{01} + \frac{RT}{2F}\ln(a_{Ca_{2+}} + 0.03a_{Ca_{2+}})$$

$$\varepsilon_2 = \varepsilon^{01} + \frac{RT}{2F}\ln(a_{Ca_{2+}} + k^{pot}_{Ca^{2+},Cu^{2+}} \cdot a^{2/2}_{Cu^{2+}\,min})$$

$$\varepsilon_3 = \varepsilon^{01} + \frac{RT}{2F}\ln(a_{Ca_{2+}} + k^{pot}_{Ca^{2+},K^{+}} \cdot a^{2/1}_{K^{+}\,min})$$

$$\varepsilon_4 = \varepsilon^{01} + \frac{RT}{2F}\ln(a_{Ca_{2+}} + k^{pot}_{Ca^{2+},Mg^{2+}} \cdot a^{2/2}_{Mg^{2+}\,min})$$

Scăzând pe rând potențialele ε_2, ε_3 și ε_4 din ε_1, se obține: $a_{Cu^{2+},min} = 5{,}6\ 10^{-4}$ M; $a_{K^+min} = 1{,}22$ M; $a_{Mg^{2+}min} = 0{,}015$ M.

Exemplul 37. Să se deducă expresia care să lege tensiunea următoarei celule electrochimice:

(-) $Pt|H_2$ (1 atm)$|H^+$ (x M)$||$HCl (0,01 M)$|$AgCl, Ag (+)

de pH-ul soluției (se presupune că $a_{H^+} = [H^+]$.

Rezolvare:

Pentru celula electrochimică considerată:

$$\varepsilon_{cel} = \varepsilon_{dr} - \varepsilon_{stg} = \varepsilon_{AgCl,Ag} - \varepsilon_{H^+,H_2} = 0.2240 - 0.05916\log 0.01 - 0.0000 - \frac{0.05916}{2}\log\frac{1}{[H^+]^2}$$

$$\Rightarrow \varepsilon_{cel} = 0.3407 + 0.05916pH$$

În afara metodei etalonării directe, în potențiometria directă se utilizează și alte metode de etalonare, dintre care cele mai importante ar putea fi amintite: metoda curbei de etalonare, metoda adaosurilor standard, metoda diminuării (scăderii) standard.

În metoda curbei de etalonare potențialul electrodului indicator (electrod convențional sau electrod ion-selectiv) este măsurat într-o serie de soluții standard ale ionului analit A și se întocmește o curbă de etalonare cu ε (reprezentat pe ordonată) ca o funcție de $\log a_A$ sau $\log C_A$. După aceea, din valoarea potențialului măsurat pentru o soluție necunoscută, activitatea sau concentrația analitului A este determinată prin interpolare din curba de etalonare (vezi exemplul 38).

În metoda adaosului standard, potențialul electrodului indicator este măsurat înainte (ε_1) și după adăugarea unui volum V_S dintr-o soluție

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

standard de concentrație C_S unui volum V_X de soluție necunoscută cu concentrația C_X. Deci:

$$\varepsilon_1 = \varepsilon' + S\log C_x; \varepsilon_2 = \frac{C_xV_x + C_sV_s}{V_x + V_s}$$

Scăzând cele două ecuatii membru cu membru, rezultă

$$\varepsilon_1 - \varepsilon_2 = \Delta\varepsilon = S\log\frac{C_xV_x + C_sV_s}{(V_x + V_s)C_x}; \text{ sau } \frac{\Delta\varepsilon}{S} = \log\frac{C_xV_x + C_sV_s}{(V_x + V_s)C_x}$$

$$\Rightarrow C_x = \frac{C_sV_s}{(V_x + V_s)\cdot 10^{\Delta\varepsilon/S} - V_x}$$

Panta S este pozitivă pentru cationi și negativă pentru anioni. Această ultimă ecuație este adesea utilizată sub forma:

$$C_x = \frac{\Delta C}{anti\log(\Delta\varepsilon/S) - 1}$$

Metoda diminuării (scăderii) standard este similară cu metoda adaosurilor standard, cu diferența că soluția standard adăugată, de volum V_S și concentrație C_S, acționează ca un agent de legătură și descrește concentrația soluției necunoscute cu ΔC, prin formarea unui complex sau a unui compus greu solubil cu ionul ce trebuie determinat. De această dată:

$$C_x = \frac{nC_sV_s}{V_x - (V_x - V_s)\cdot 10^{\Delta\varepsilon/S}}$$

unde n este numărul de ioni legați de fiecare moleculă sau ion al agentului de legătură. Dacă $V_S << V_X$, ecuația precedentă devine mai simplă:

$$C_x = \frac{nC_sV_s}{V_x}\cdot\frac{1}{1 - 10^{\Delta\varepsilon/S}} = \frac{\Delta C}{1 - 10^{\Delta\varepsilon/S}}$$

Metodele adaosurilor standard și diminuării standard sunt utilizate în special pentru soluții de tărie ionică ridicată necunoscută.

Exemplul 38. La determinarea NH_4NO_3 dintr-un fertilizant, potențialul unui electrod azotat-ion-selectiv a fost măsurat într-o soluție standard de KNO_3 conținând în plus Na_2SO_4 pentru menținerea constantă a tăriei ionice (a fost ales Na_2SO_4 deoarece ionul sulfat nu interferă pentru electrodul azotat-ion-selectiv $k^{pot}_{NO_3^-,SO_4^{2-}} = 0$). Au fost obținute următoarele date experimentale:

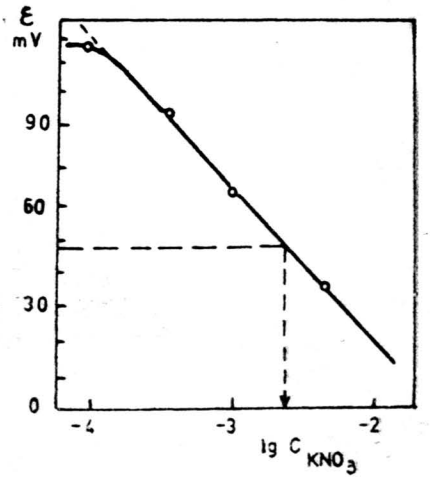
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

C_{KNO_3} (M)	$1\ 10^{-4}$	$3\ 10^{-3}$	$1\ 10^{-3}$	$3\ 10^{-3}$	$1\ 10^{-2}$
ε (mV)	115,5	94,3	66,3	38,4	10,2

O probă cu masa m = 0,3312 g fertilizant a fost dizolvată într-o soluție de Na_2SO_4 0,1 M și diluată cu aceeași soluție până la un volum final de 250 mL (soluția A). Potențialul electrodului azotat-ion-selectiv în soluția A a fost măsurat, obținându-se valoarea 0,0516V. Să se calculeze procentul de NH_4NO_3 în fertilizant, presupunând că nici un alt ingredient nu interferă la electrodul azotat-ion-selectiv.

Rezolvare:

Pe baza măsurătorilor efectuate pentru soluția standard se trasează curba de etalonare alăturată.



Din această curbă de etalonare rezultă că soluția A are $\log a_{NH_4NO_3} = -2,75$, deci $C_{NH_4NO_3} = 1,78\ 10^{-3}$ M (s-a utilizat KNO_3 deoarece NH_4NO_3 nu este disponibil ca substanță standard). Prin urmare fertilizantul conține:

$$\%NH_4NO_3 = \frac{(250mL)(1.78\cdot10^{-3}\ mmol/mL)(80.5mg/mmol)}{331.2mg}100$$

$$\%NH_4NO_3 = 10.80$$

Exemplul 39. Dacă se adaugă 1,50 mL soluție HCl 0,01 N la100 mL de HCl de concentrație necunoscută, potențialul electrodului indicator de chinhidronă se modifică de la valoarea ε_1 = 0,190V la valoarea ε_2 =

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

0,210V. Să se calculeze concentrația HCl în soluția inițială, dacă temperatura la care se efectuează experimentul este 25°C și se lucrează în condițiile în care concentrațiile sunt identice cu activitățile.

Rezolvare:

Expresiile potențialului electrodului indicator de chinhidronă, înainte și după adăugarea soluției standard vor fi:

$$\varepsilon_1 = \varepsilon^{0'} + S\log C_x;\quad \varepsilon_2 = \varepsilon^{0'} + S\log\frac{C_xV_x + C_sV_s}{V_x + V_s}$$

Scăzând cele două ecuatii membru cu membru, se obtine:

$$\varepsilon_1 - \varepsilon_2 = \Delta\varepsilon = S\log\frac{C_xV_x + C_sV_s}{(V_x + V_s)C_x}$$ de unde rezultă

$$C_x = \frac{C_sV_s}{(V_x + V_s)\cdot 10^{\Delta\varepsilon/S} - 100} = \frac{0.01\cdot 1.50}{(100 + 1.50)\cdot 10^{0.02/0.05916} - 100}$$

$$C_x = C_{H^+} = 1.239\cdot 10^{-4}\,M$$

Exemplul 40. Potențialul unui electrod fluorură-ion-selctiv față de un ESC într-o soluție de NaF 10^{-5} M, are valoarea ε_1 = 0,1300V. Se adaugă NaF solid la 100 mL din această soluție până în momentul în care potențialul electrodului fluorură-ion-selectiv devine ε_2 = 0,0120V. Să se calculeze noua concentrație a ionilor F^- și cantitatea de NaF solidă, adăugată. Se presupune că nu se modifică volumul soluției prin adăugarea NaF solid și $a_{F^-} = [F^-]$.

Rezolvare:

Potențialul electrodului considerat va avea expresia:

$$\varepsilon_1 = \varepsilon^{0'} - \frac{RT}{zF}\ln a_{F^-}$$

$$0.1300 = \varepsilon^{0'} - 0.05916\log a_{F^-};\quad 0.1399 = \varepsilon^{0'} - 0.05916\log 10^{-5}$$

$$\varepsilon^{0'} = 0.1300 + 0.05916\log 10^{-5}$$

$$\varepsilon_2 = \varepsilon^{0'} - \frac{RT}{F}\ln a'_{F^-}$$ adică

$$0.0120 = 0.130 + 0.05916\log 10^{-5} - 0.05916\ln a'_F$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$a_{F^-} = [F^-] = 9.88 \cdot 10^{-4} M$$

$$m_{NaF} = 0.0010(9.88 \cdot 10^{-4} - 10^{-5})41.49 = 4.11 \cdot 10^{-3} g\ NaF$$

Exemplul 41. Un electrod perclorat-ion-selectiv imersat în 50 mL de soluție perclorat necunoscută, capătă un potențial egal cu valoarea 0,3587V față de ESC. Când 1,00 mL de $NaClO_4$ 0,05 M este adăugat soluției inițiale, potențialul electrodului se modifică la valoarea 0,3461V. Presupunând că electrodul are un răspuns nernstian, să se determine concentrația ionului ClO_4^- în soluția necunoscută.

Rezolvare:

Prima soluție conține x moli ClO_4^- în 0,05 L. Adăugarea volumului standard conduce la modificarea concentrației soluției în ClO_4^- cu (0,05 L) (0,05 M) = 5 10^{-5} moli. După adăugarea standard soluția va conține x + 5 10^{-5} moli în 0,05 L. Pentru prima soluție se poate scrie ecuația lui Nernst:

$$\varepsilon_1 = const - 0.05916 \log[ClO_4^-]_1$$

si pentru solutia finală:

$$\varepsilon_2 = const - 0.05916 \log[ClO_4^-]_2 \Rightarrow$$

$$0.3587 = const - 0.05916 \log\frac{x}{0.05} \text{ si } 0.3461 = const - 0.05916 \log\frac{x + 5 \cdot 10^{-5}}{0.051}$$

Scăzând ultimele ecuatii, se obtine:

$$0.0126 = 0.05916 \log\frac{x}{0.05} \cdot \frac{x + 5 \cdot 10^{-5}}{0.051}$$

$$\Rightarrow x = 7.51 \cdot 10^{-5} mol \text{ si atunci } [ClO_4^-] = 1.5 mM \cdot L^{-1}$$

2.3 Probleme

109. Se consideră următoarea celulă electrochimică:

ESC|$AgNO_3$ (x M)|Ag

a) presupunând coeficienții de activitate egali cu unitatea, să se calculeze concentrația ionilor Ag^+ dacă tensiunea inițială a celulei are valoarea 0,3230V;

b) dacă semi-celula din dreapta conține de asemenea și $NaNO_3$, să se calculeze tensiunea inițială a celulei, considerând valabilă forma simplă a legii Debye-Huckel;

c) dacă pe durata măsurării tensiunii celulei, instrumentul permite trecerea unui curent mediu de 0.1 mA timp de 20 sec, să se calculeze modificarea

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

concentrației ionilor Ag^+. Se consideră volumul celulei V = 5 mL și coeficienții de activitate egali cu unitatea;
d) dacă în celulă are loc reacția spontan, să se calculeze $[Ag^+]$ la echilibru. Să se scrie ecuația reacției spontane realizate. Se consideră că potențialul ESC este constant, iar potențialul semi-celulei din dreapta este determinat doar de semi-celula $Ag|Ag^+$.

110. Să se calculeze potențialul teoretic al unei semi-celule elctrochimice realizată dintr-un electrod din Pt imersat într-o soluție ce conține Fe^{3+} 0,2M și Fe^{2+} 0,1 M față de: a) electrodul standard de hidrogen (ESH); b) electrodul saturat de calomel (ESC). Se presupune că valoarea coeficienților de activitate este egală cu unitatea, iar temperatura de lucru este 25°C. Potențialul ESC este 0,2450V față de ESH.

111. O celulă electrochimică a fost preparată prin imersarea unui fir de Cu și a unui electrod saturat de calomel într-o soluție de $CuSO_4$ 0,1 M. Firul de cupru a fost atașat la terminalul pozitiv al unui potențiometru și electrodul de calomel la terminalul negativ.
a) să se scrie ecuația semi-reacției pentru electrodul de cupru;
b) să se scrie ecuația lui Nernst pentru electrodul de cupru;
c) să se calculeze tensiunea celulei.

112. Considerând celula electrochimică:

Pt|soluția celulei||ESC,

aceasta prezintă o tensiune de 0,1270V. Soluția din celulă conține 2 mmoli de $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$, 1 mmol $FeCl_3$, 4 mmoli Na_2EDTA și tampoane de pH = 6,78, într-un volum de 1 L de soluție.
a) să se scrie o semi-reacție pentru semi-celula din stânga;
b) să se determine valoarea raportului $[Fe^{2+}]/[Fe^{3+}]$ în soluția din celulă;
c) să se determine valoarea raportului constantelor de formare $K_{f(FeEDTA^-)}/K_{f(FeEDTA^{2-})}$.

113. Să se calculeze tensiunea următoarei celule electrochimice:

Electrod indicator||ESC,

unde electrodul indicator este Hg imersat într-o soluție care conține:
a) Hg^{2+} $4\ 10^{-6}$ M;
b) Hg_2^{2+} $4\ 10^{-6}$ M;
c) Hg_2Br_2 (saturată) ($K_{ps} = 5{,}8\ 10^{-23}$) și Br^- $3\ 10^{-3}$ M;
d) $Hg(NO_3)_2$ $3{,}5\ 10^{-5}$ M și KCl 0,04 M.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

114. Următoarea celulă electrochimică:

$ESC||Hg_2SO_4$ (sat), SO_4^{2-} (x M)|Ag

a fost utilizată în vederea determinării pSO_4^{2-} al unei soluții. Să se calculeze pSO_4^{2-} dacă tensiunea celulei are valoarea 0,5060V.

115. Următoarea celulă electrochimică

Electrod de sticlă|H^+ (a = x M)||ESC,

a fost utilizată în vederea efectuării de măsurători de tensiune, găsindu-se tensiunea celulei = 0,2090V când soluția din compartimentul din stânga a fost tamponată la pH =6,34. Când soluția tampon a fost înlocuită cu una necunoscută tesiunea celulei a fost : a) 0,0640V; b) 0,3290V; c) 0,5100V; d) 0,6770V. Să se calculeze pH-ul și activitatea ionilor de hidrogen pentru fiecare soluție necunoscută.

116. Următoarea celulă electrochimică:

$Cd|CdX_2$ (sat), X^- (0,02 M)||ESC

are tensiunea egală cu 0,9720V. Să se calculeze produsul de solubilitate al CdX_2, neglijând potențialul de joncțiune.

117. Următoarea celulă electrochimică

$ESC||HA$ (0,2 M)$|H_2$ (1 atm)|Pt,

are tensiunea 0,5120V. Să se calculeze constanta de disociere a acidului HA, neglijând potențialul de joncțiune.

118. Tensiunea electromotoare a următoarei celule galvanice:

(-) Pt$|H_2$ (1 atm)|HCl (x M)||KCl (sat), $Hg_2Cl_2|Hg$ (+)

este 0,3595V. Să se calculeze pH-ul soluției de HCl ($a_{H^+} = [H^+]$).

119. Să se deducă o ecuație care să lege tensiunea electromotoare a următoarei celule galvanice:

(-) Pt$|H_2$ (1 atm)|H^+ (x M)||KCl (sat), $Hg_2Cl_2|Hg$ (+)

de pH-ul celulei (se presupune că $a_{H^+} = [H^+]$).

120. Următoarea celulă electrochimică:

Electrod de sticlă|H^+ (a_{H^+} = x M)||KCl (sat), $Hg_2Cl_2|Hg$

are tensiunea egală cu 0,3920V când soluția din compartimentul din stânga conține un tampon de pH =7,00.

a) să se calculeze pH-ul unei soluții necunoscute pentru care tensiunea este egală cu 0,5250V;

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

b) ce tensiune se va măsura pentru celulă, dacă compartimentul din stânga conține o soluție de acetat de sodiu 0.1 M ($a_{H^+} = [H^+]$). Tensiunea celulei definite crește cu creșterea pH-ului?

121. Tensiunea electromotoare a următoarei celule galvanice:

(-) $Pt|H_2$ (0,9 atm)$|OH^-$ (0,01 M)$||H^+$ (0,1 M)$|H_2$ (0,9 atm)$|Pt$ (+)

are valoarea 0,6506V. Să se calculeze valoarea produsului ionic al apei.

122. Într-o soluție saturată cu chinhidronă, (amestec echimolar de chinonă Q și hidrochinonă H_2Q) are loc următoarea reacție:

$$Q + 2H^+ + 2e^- \Leftrightarrow H_2Q \qquad \varepsilon^0_{Q,H_2Q} = 0,6990V$$

Să se calculeze tensiunea celulei:

$Hg|Hg_2Cl_2$, KCl (sat)$||Q$ (sat), H_2Q (sat), H^+ (x M)$|Pt$

ca o funcție de pH, pentru tot domeniul de pH cuprins între 0 și 8 (la valori mai mari electrodul de chinhidronă nu este indicat).

123. Un electrod de Ag imersat într-o soluție de $AgNO_3$ 10^{-3} M are un potențial $\varepsilon = 0,3800V$, măsurat față de ESC (acesta fiind izolat de Ag^+ printr-o punte de sare ce conține KNO_3, pentru a preveni precipitarea AgCl). Electrodul de Ag este acoperit cu AgCl (solidă), astfel încât să poată funcționa ca un elctrod de speța a II-a reversibil față de ionii Cl^-, conform următoarei reacții:

$$AgCl(s) + e^- \Leftrightarrow Ag + Cl^-$$

Constanta produsului de solubilitate pentru AgCl este $1,82\ 10^{-10}$. Să se calculeze ε_a pentru ecuația de tip Nernst

$$\varepsilon = \varepsilon_a - 0,05916\log[Cl^-]$$

124. Potențialul unui electrod de sticlă față de un electrod de referință potrivit ales, este - 0,0137V într-o soluție tampon de ftalat acid de potasiu (KHP) la pH = 4,004 și - 0,3038V într-o soluție tampon de borax la pH = 9,183. Care este panta $\Delta\varepsilon/\Delta pH$ de răspuns nernstian a acestui electrod?

125. Să se calculeze pH-ul unei soluții dacă un electrod de platină imersat într-o soluție căreia i s-a adăugat chinhidronă are un potențial de + 0,1890V (la 18°C) față de un electrod saturat de calomel (ESC). Potențialul standard al electrodului de chinhidronă la 20°C, are valoarea $\varepsilon^0 = +0,7030V$. Pentru electrodul de calomel saturat $\varepsilon^0 = +0,2470V$.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

126. Să se calculeze potențialul unui electrod de sticlă, imersat într-o soluție la pH = 5,00, în raport cu un electrod de argint-clorură de argint. Potențialul standard ε^0 al electrodului de sticlă la 20°C este 0,3580V și cel al electrodului de argint-clorură de argint, la aceeași temperatură este +0,2010V.

127. Să se calculeze potențialul unui electrod de sticlă, imersat într-o soluție la pH = 5,30 (la 20°C) față de un electrod Ag, AgCl, dacă la pH = 3,28 (punctul izopotențial) potențialul acestui electrod față de electrodul de Ag, AgCl este - 0,0330V.

128. Să se calculeze pH-ul unei soluții, dacă potențialul electrodului de sticlă, indicator al ionilor de hidrogen, față de un electrod Ag, AgCl (la 20°C) este -0,1330V; și potențialul electrodului de sticlă în raport cu electrodul Ag, AgCl la pH = 3,28V este - 0,0330V.

129. Să se calculeze conținutulde ioni de Fe^{3+} ca impuritate într-o soluție de $FeSO_4$ dacă potențialul standard pentru semi-reacția

$$Fe^{3+} + e^- \Leftrightarrow Fe^{2+}$$

este 0,770V (potențialul electrodului de calomel este + 0,2470V).

130. Să se calculeze potențialul unui electrod de Pt față de un electrod saturat de calomel, într-o soluție apoasă cu următoarea compoziție: $C_{Fe^{2+}}$ = 0.1 M; $C_{Fe^{3+}}$ = 0.1 M; C_{F^-} = 0.05 M (unde C reprezintă concentrația totală a unui ion în diferite forme). Pentru complexul Fe(III) cu fluorură pK_1 = 5,2 (pentru adiționarea unui ion F^-), pK_2 = 3,9 și pK_3 = 2,8. Pentru complexul cu F^- al Fe(II), valoarea lui pK_1 este mai mică decât 1,5 (se presupune concentrația egală cu activitatea).

131. Care este eroarea relativă în determinarea activității ionilor H^+ într-un sistem în care pH-ul este cunoscut cu o precizie de $\pm$ 0.05 unități de pH?

132. Un pH-metru folosind un electrod de calomel saturat și un electrod de sticlă, este etalonat cu o soluție tampon de tetraoxalat de potasiu 0,05M (pH = 3,56 la 25oC).

a) Ce tensiune ε_{cel} va corespunde acestui pH?

b) Care este pH-ul soluției dacă tensiunea celulei utilizate devine .5640V?

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

133. Un electrod a fost realizat spre a deveni selectiv față de ionul M^{2+}. Când a fost imersat într-o soluție ce conținea 1 10^{-5}M M^{2+}, potențialul electrodului a devenit + 0,100V față de ESC. Să se calculeze potențialul electrodului după adăugarea ligandului L^- la o concentrație totală de 0,2M, presupunând că nu se manifestă efecte de diluție și soluția este tamponată la pH = 5,00.

Ligandul L^- complexează cationul M^{2+} conform echilibrelor următoare:

$$M^{2+} + L^- \Leftrightarrow ML^+; \qquad K_1 = 10^3$$

$$ML^+ + L^- \Leftrightarrow ML_2; \qquad K_2 = 10^4$$

HL este un acid slab cu $K_a = 10^{-5}$.

134. Următoarea celulă electrochimică:

(-) ESC||Br^- (conc. necunoscută), AgBr|Ag (+)

a fost ansamblată pentru determinarea potențiometrică directă a ionilor Br^-. Când o soluție de Br^- este transferată în celulă, este măsurată o tensiune ε_{cel} = +0,1280V. Să se calculeze activitatea ionilor Br^- din soluție.

135. Activitatea ionilor Ag^+ într-o probă a fost determinată prin măsurarea potențialului unui electrod de argint (catod) față de ESC la 25°C, care a fost găsit a fi +0,3240V. Să se calculeze activitatea ionilor Ag^+, presupunând că tensiunea de difuziune pe joncțiune ε_{ij} = 0,005V.

136. Să se enumere patru tipuri de bază de electrozi utilizați pentru determinarea activității ionilor de hidrogen. Să se precizeze care dintre aceștia nu se pot folosi pentru determinarea ionilor de hidrogen în următoarele condiții experimentale:

a) soluție de NaOH 0,001 M:

b) o probă care conține O_2, pentru care conținutul de O_2 va fi determinat pe cale polarografică;

c) o soluție slab bazică conținând NaCl 3 M;

d) o soluție echimolară de Sn(II) și Sn(IV);

e) o soluție foarte vâscoasă;

f) controlul fiabilității unui nou electrod experimental indicator pentru ionii de hidrogen.

137. Ionul de zinc, Zn^{2+}, este cunoscut pentru tendința sa de a forma complecși stabili cu ligandul Y^{3-}, conform echilibrului:

$$Zn^{2+} + Y^{3-} \Leftrightarrow ZnY^-.$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

În urma determinării constantei de formare a complexului ZnY^-, a fost realizată următoarea celulă electrochimică:

$Zn|ZnY^-$ (1 10^{-4} M), Y^{3-} (0,05 M)||ESC

Tensiunea acestei celule a fost găsită a fi ε_{cel} = 1,5970V când electrodul de zinc lucrează drept anod. Să se calculeze constanta de formare a complexului.

138. Să se calculeze tensiunea teoretică pentru următoarea celulă electrochimică:

$Ag|AgNO_3$ (1,00 M)||KI (1,00 M), AgI (sat)|AgI.

Se presupune că toți coeficienții de activitate sunt unitari și K_{ps}=8,3 10^{17}.

139. O probă cu masa m = 0,200 g de pastă de dinți a fost suspendată în 50 mL mediu tampon pentru menținerea constantă a tăriei ionice a fluorurii (TISAB) și fiartă puțin pentru a extrage fluorura. Amestecul a fost răcit, transferat cantitativ într-un balon cotat de 100 mL și diluat prin aducere la semn cu apă deionizată. O probă alicotă de 25 mL a fost transferată într-un pahar în care au fost imersați un electrod ion-selectiv și un electrod de referință potrivit ales, și după atingerea echilibrului s-a obținut o tensiune de -0,1553V. După adăugarea a 0,10 mL soluție stoc cu 0,50 mg/mL F^-, tensiunea celulei a devenit -0,1762V. Să se calculeze conținutul procentual de F^- din proba originală de pastă de dinți.

140. O probă de lapte smântânit a fost analizată prin metoda adaosurilor standard folosind un electrod iodură-ion-selectiv. Pentru a se determina conținutul de iodură, o probă alicotă de 50 mL lapte este pipetată într-un pahar de 100 mL, i se adaugă 1 mL de $NaNO_3$ 5M pentru a-i crește tăria ionică, iar soluția rezultată este lăsată să ajungă la echilibru, la temperatura camerei (25^{0}C). Soluția este agitată magnetic și în aceasta se imersează un electrod de referință cu dublă joncțiune și un electrod iodură-ion-selectiv. După atingerea echilibrului se citește valoarea tensiunii celulei realizate, aceasta fiind ε_{cel} = -0,0503V. S-au adăugat apoi secvențial, probe alicote de 100 µL, 100 µL, 200 µL și 200 µL de KI 2 mM.

După fiecare adăugare s-a măsurat tensiunea de echilibru a celulei, valorile fiind: -0,0649; -0,0741; -0,0860 și respectiv -0,0942V. Cunoscând că panta curbei de calibrare pentru acest domeniu de concentrații este de 59.2 mV/decadă, să se calculeze concentrația inițială a iodurii din lapte, exprimată în µg/mL.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

141. Un EIS este utlizat pentru determinarea calciului dintr-o probă apoasă. În acest sens probei i s-a adăugat un ajustor pentru tăria ionică și un tampon de pH. Proba astfel realizată conține un agent complexant care leagă până la 25% din calciul total la pH-ul tamponului. O metodă independentă (de exemplu, fotometria) dă o valoare de 4 10^{-5} M Ca (total) per litru.

a) Ce răspuns este de așteptat prin potențiometrie directă cu EIS, folosind metoda curbei de etalonare?

b) Dacă agentul complexant ar fi în exces mare, ce valoare s-ar obține cu EIS utilizând metoda adaosurilor standard?

142. Să se calculeze eroarea relativă care apare în determinarea potențiometrică directă a concentrației de calciu dintr-o probă de apă de mare, datorită interferenței ionilor de magneziu. Concentrația caracteristică de magneziu este de 30 ppm, iar cea de calciu este de 40 ppm. Coeficientul de selectivitate potențiometrică al electrodului ion-selectiv pentru calciu față de magneziu este 0,014.

143. Care este concentrația maximă de ioni interferenți care poate fi tolerată pentru un nivel de interferență de 1% când se măsoară 1 10^{-4} M Ca^{2+} cu un electrod ion-selectiv cu membrană lichidă cu schimbători de ioni, sensibil față de calciu? Dar pentru un nivel de interferență de 10 %? Ionii interferenți și coeficienții potențiometrici de selectivitate sunt: Zn^{2+} (3,20); Fe^{2+} (0,80); Pb^{2+} (0,63); Mg^{2+} (0,014); Na^{+} (0,003).

144. Coeficientul de selectivitate al unui electrod ion-selectiv față de bromură trebuie determinat utilizând ecuația lui Nikolski. Un electrod iodură-ion-selectiv și un electrod de referință adecvat, au fost lăsați să ajungă la echilibru în 50 mL soluție 10^{-4} M KI la 25°C. Tensiunea de echilibru a celulei este -0,1302V. Apoi s-au adăugat secvențial probe alicote de 0,50 mL, 1.00 mL, 2,00 mL soluție de KBr 1,0 M. După fiecare adăugare s-a măsurat tensiunea de echilibru, valorile obținute au fost: -0,1315; -0,139; -0,1375 și respectiv -0,1408V. Să se determine coeficientul potențiometric de selectivitate față de bromură dacă panta curbei de calibrare pentru iodură este 59,2 mV/decadă. Ce presupunere s-a făcut în acest procedeu?

145. Un electrod fluorură-ion-selectiv cu membrană solidă răspunde la activitatea ionilor F^{-}, dar nu la HF. El răspunde de asemenea ionilor HO^{-} la

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

activități ridicate când $[HO^-] \approx [F^-]/10$. Presupunând că un asemenea electrod are un potențial de +0,100V (față de ESC) în soluție de NaF 1 10^{-5} M și +0,040V în soluție de NaF 1 10^{-4} M să se schițeze calitativ cum va varia potențialul electrodului când acesta este imersat într-o soluție de NaF 1 10^{-5} M și pH-ul este variat de la 1,00 la 15,00.

146. Un electrod disponibil comercial cu membrană de sticlă sodiu ion-selctiv are un coeficient potențiometric de selectivitate $k^{pot}_{Na^+,H^+} = 36$. Când acest electrod este imersat în NaCl 0,001 M la pH = 8,00, se înregistrează un potențial de -0,0380V (față de ESC).
a) Neglijând coeficienții de activitate în ecuația lui Nikolski, să se calculeze potențialul electrodului atunci când acesta este imersat în soluție de NaCl 5 mM la pH = 8,00.
b) Care va fi valoarea potențialului pentru o soluție de NaCl la pH = 3,87?
După rezolvarea acestei chestiuni, să se tragă concluzia dacă pH-ul soluției este o variabilă critică în utilizarea unui electrod ion-selectiv.

147. Cu câți volți se modifică potențialul unui electrod Mg^{2+} ion-selectiv atunci când este mutat dintr-o soluție de $MgCl_2$ 1 10^{-4} M într-o soluție de $MgCl_2$ 1 10^{-3} M.

148. Un electrod gaz-sensibil pentru amoniac dă următoarele puncte de calibrare, când toate soluțiile conțin NaOH 1 M:

NH_3 (M)	ε (V)
1 10^{-5}	+0,2680
5 10^{-5}	+0,3100
1 10^{-4}	+0,3268
5 10^{-4}	+0,3680
1 10^{-3}	+0,3864
5 10^{-3}	+0,4276

O probă dintr-un furaj uscat cântărind m = 0,3124 g, a fost digerată prin procedeul Kjeldhal spre a converti tot azotul în NH_4^+. Soluția digerată a fost diluată la 1L și 20 mL din aceasta sunt transferați într-un balon cotat de 100 mL. 20 mL probă alicotă au fost tratați cu 10 mL NaOH 10 M plus NaI suficient spre a complexa Hg folosit drept catalizator în digestie (dezagregare) și se diluează la 100 mL. Când se efectuează măsurarea

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

electrodul pentru amoniac, această soluție conduce la un potențial cu valoarea de 0,3393V. Să se calculeze procentul de azot din proba de furaj.

149. Ionul cianură a fost măsurat indirect cu un electrod ion-selectiv cu membrană solidă din iodură de argint. Presupunând că răspunsul electrodului este nernstian și că tăria ionică a tuturor soluțiilor este constantă, răspunsul electrodului poate fi scris după cum urmează:

$\varepsilon = const + 0{,}05916 \log[Ag+]$.

Unei soluții necunoscute de cianură i s-a adăugat $Ag(CN)_2^-$ astfel încât $[Ag(CN)_2^-] = 1\ 10^{-5}$ M în soluția finală. Acest ion complex se comportă ca un tampon de ioni de argint în prezența ionului cianură:

$$Ag^+ + 2CN^- \Leftrightarrow Ag(CN)_2^-$$

$$K = \beta_2 = \frac{[Ag(CN)_2^-]}{[Ag^+][CN^-]} = 10^{19.85}$$

a) Presupunând că proba necunoscută conține $8\ 10^{-6}$ M CN^-, potențialul electrodului a fost găsit a fi 0,2063V. Când se realizează un adaos standard de CN^-, concentrația ionului CN^- devine $12\ 10^{-6}$ M. Care va fi valoarea noului potențial al electrodului?

b) Considerând din nou un experiment real în care 50 mL soluție necunoscută are un potențial de 0,1348V înainte de efectuarea unui adaos standard de CN^-, după adăugarea a 1 mL de CN^- $2{,}5\ 10^{-4}$ M, potențialul scade la 0,1186V. Care este concentrația ionului CN^- în proba de 50 mL?

150. Un electrod cianură ion-selectiv se supune ecuației

$\varepsilon = const + 0{,}05916 \log[CN^-]$.

Potențialul electrodului a avut valoarea -0,2300V când electrodul a fost imersat într-o soluție de NaCN $1\ 10^{-3}$ M.

a) Să se calculeze constanta din ecuația anterioară,

b) Utilizând rezultatul de la punctul a), să se determine concentrația CN^- dacă ε = -0,300V.

c) Fără să se utilizeze constanta de la punctul a), să se determine concentrația CN^- dacă ε = -0,300V.

151. Un electrod ion-selectiv este utilizat în vederea măsurării concentrației cationului M^{2+} și potențialul său se supune ecuației:

$$\varepsilon = const + \frac{0.05916}{2} \log([M^{2+}] + 0.0013[Na^+]^2)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Când electrodul este imersat în 10 mL soluție conținând o concentrație necunoscută de M^{2+} și $NaNO_3$ 0,02 M, acesta indică un potențial cu valoarea de -0,1633V (față de ESC). Adăugând acestei soluții 1 mL de soluție M^{2+} 1,07 10^{-3} M (în $NaNO_3$ 0,2 M), valoarea potențialului electrodului devine -0,1588V. Să se determine concentrația cationului M^{2+} din soluția inițială.

152. Un electrod calciu ion-selectiv a fost calibrat în tampoane de ion metalic a căror tărie ionică a fost fixată la 0,50 M. Utilizând valorile citite pentru potențialul electrodului, prezentate mai jos, să se scrie o ecuație pentru răspunsul electrodului la Ca^{2+} și Mg^{2+}.

$[Ca^{2+}]$ (M)	$[Mg^{2+}]$ (M)	ε (V)
1.00 10^{-6}	0	-0,0525
2.43 10^{-4}	0	+0,0161
1.00 10^{-6}	3,68 10^{-3}	-0,0380

153. Acidul citric este un acid triprotic (H_3A) al cărui anion (A^{3-}) formează complecși stabili cu unii ioni metalici.

a) Un electrod calciu ion-selectiv are o curbă de calibrare asemănătoare cu cea din figura alăturată, a cărei pantă este de 29,58 mV. Când electrodul a fost imersat în soluția care va fi descrisă la punctul b) al problemei, se citește -0.0259V. Să se calculeze activitatea ionilor Ca^{2+} în soluția de la punctul b).

b) Ionul Ca^{2+} formează un complex cu anionul A^{3-} în condițiile acestei probleme. K_f

$$Ca^{2+} + A^{3-} \Leftrightarrow CaA^{-}.$$

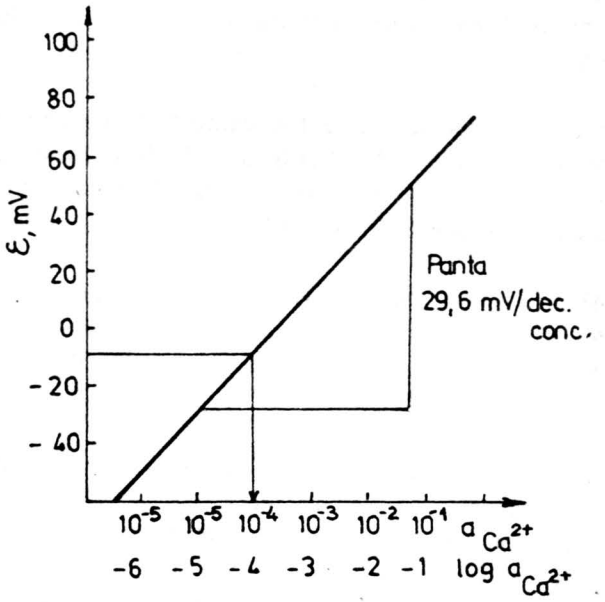
O soluție a fost preparată prin amestecarea unor volume egale din soluțiile 1 și 2 de mai jos:

soluția 1: $[Ca2+] = 1{,}00\ 10^{-3}$ M
pH = 8,00; $\mu = 0{,}1$

soluția 2: $[citrat]total = 1{,}00\ 10^{-3}$ M
pH = 8,00; $\mu = 0{,}1$

Activitatea ionului Ca^{2+} în soluția rezultată a fost determinată la punctul a) al acestei probleme. Să se calculeze constanta de formare K_f pentru ionul complex CaA^{-}. Pentru realizarea acestui calcul se consideră cantitatea de CaA^{-} ca fiind 500 ppm. La pH = 8,00 și $\mu = 0{,}1$, fracțiunea de citrat liber în forma A^{3-} este 0,998.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro



154. Următoarea celulă electrochimică are tensiunea $\varepsilon_{cel} = +0{,}3674V$:

electrod cu membrană pentru $Mg^{2+}|Mg^{2+}$ ($a = 6{,}87\ 10^{-3}$ M)||ESC.

a) Când soluția de magneziu cu activitate cunoscută este înlocuită cu o soluție cu activitate necunoscută, tensiunea celulei a fost găsită a fi 0,4464V. Care este pMg al soluției necunoscute?

b) Presupunând o incertitudine de $\pm$ 0,002V în evaluarea potențialului de joncțiune, în ce domeniu de valori se poate găsi activitatea reală a Mg^{2+}?

c) Care este eroarea relativă $[Mg^{2+}]$ asociată cu incertitudinea în aprecierea lui ε_{ij}?

155. Concentrația ionilor de sodiu dintr-o soluție a fost determinată cu ajutorul unui electrod ion-selectiv cu membrană de sticlă. Sistemul electrodic dezvoltă un potențial cu valoarea de 0,2331V când este imersat

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

în 10 mL de soluție necunoscută. După adăugarea a 1 mL soluție standard cu concentrația 2 10^{-2} M Na^+, potențialul electrodului scade la 0,1846V. Să se calculeze concentrația ionilor de sodiu și pNa din soluția originală.

156. Concentrația ionilor de calciu dintr-o soluție a fost determinată cu ajutorul unui electrod ion-selectiv cu membrană lichidă. Sistemul electrodic dezvoltă un potențial cu valoarea 0,4965V când este imersat în 25 mL probă. După adăugarea a 2 mL de soluție $CaCl_2$ 5,45 10^{-2} M, potențialul sistemului electrodic se modifică la valoarea 0,4117V. Să se calculeze concentrația calciului și pCa pentru probă.

157. Următoarele valori ale constantei potențiometrice de selectivitate $k^{pot}_{Na^+,i}$ sunt tipice pentru interferenții i la un electrod de sticlă sodiu selectiv: K^+ (0,001); NH_4^+ (10^{-5}); Ag^+ (300); H^+ (100). Să se calculeze activitatea fiecărui ion interferent care va cauza o eroare de 10% la determinarea potențiometrică a unei activități de 10^{-3} M Na^+.

158. Cu ajutorul unei celule electrochimice formată dintr-un electrod fluorură ion selectiv și un electrod saturat de calomel, s-a determinat pentru o probă cu volumul de 25 de mL dintr-o soluție de fluorură de concentrație necunoscută, un potențial $\varepsilon_{cel,1}$ = -0,0165V. După ce în soluția necunoscută s-au adăugat 25 mL dintr-o soluție de NaF 4,15 10^{-3} M, noua valoare a tensiunii celulei devine $\varepsilon_{cel,2}$ = -0,0140V. Să se calculeze conținutul probei în F^-, exprimat în miligrame, care se găsește în 25 mL probă.

159. O probă de sol cu masa m = 8,1720 g a fost tratată cu o soluție de acetat de sodiu având pH = 8,20, apoi centrifugată, iar soluția (supernatantul) conținând calciu a fost scoasă și diluată la 100 mL. Pentru o probă de 50 mL din aceasta s-a înregistrat o tensiune cu valoarea de 0,0110V cu o celulă electrolitică formată dintr-un electrod de calciu ion-selectiv și un ESC. Se adaugă apoi 25 mL soluție standard având concentrația în Ca^{2+} de 3,8510^{-2} M și tensiunea celulei a devenit -0,0172V. Să se calculeze conținutul de Ca^{2+} exprimat în % și în mg Ca^{2+}/g de sol.

160. Clorura din sucul de roșii sărat poate fi determinată cu ajutorul electrodului clorură ion-selectiv. O probă de 10 mL de suc de roșii a dat o tensiune de -0,0346V. S-au adăugat 100 mL de soluție acidulată (HNO_3) de NaCl 2 10^{-3} M și tensiunea celulei a devenit -0,0172V. Să se calculeze conținutul în Cl^- din sucul de roșii.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

161. Coeficientul potenţiometric de selectivitate $k^{pot}_{Cl^-,SO_4^{2-}}$ pentru interferenţa ionului sulfat asupra răspunsului unui electrod Cl^- ion-selectiv cu membrană lichidă este 0,14. Electrodul Cl^- ion-selectiv capătă un potenţial de -0,3216V într-o soluţie standard de Cl^- cu concentraţia de 8,25 10^{-4} M, şi-0,3372V într-o soluţie cu o concentraţie necunoscută în Cl^- şi cu SO_4^{2-} 9 10^{-4} M. Să se calculeze concentraţia de clorură corectată pentru interferenţa ionului sulfat.

162. Care este eroarea relativă procentuală în determinarea concentraţiei ionului Ca^{2+} cu ajutorul unui electrod calciu ion-selectiv, rezultată dintr-o eroare de $\pm$0.004V în măsurarea potenţialului electrodului?

163. Un electrod azotat ion-selectiv furnizează un potenţial de -0,3367V în 150 mL soluţie necunoscută. Adăugând 5 mL soluţie standard de azotat cu concentraţia 2,25 10^{-2} M, potenţialul electrodului se modifică la -0,3451V. Care a fost concentraţia ionului NO_3^- în soluţia necunoscută?

164. Activitatea ionilor de calciu este măsurată cu ajutorul unei electrod calciu ion-selectiv în soluţii ce conţin sub 0,50 M ioni de sodiu.Să se calculeze activitatea minimă a ionilor de calciu care poate fi măsurată în aceste condiţii, astfel încât eroarea să nu depăşească 3% ($k^{pot}_{Ca^{2+},Na^+}$ = 0,0016).

165. Să se calculeze activitatea ionilor interferenţi care poate fi tolerată pentru măsurarea $a_{Ca^{2+}}$ = 5 10^{-3} M cu o eroare nu mai mare decât 3% datorită interferenţei. Ionii interferenţi şi coeficienţii lor de selectivitate potenţiometrică sunt: Cu^{2+} (0.27); K^+ (0,0001); Mg^{2+} (0,01).

166. Să se calculeze eroarea relativă în determinarea calciului într-o soluţie de $CaCl_2$ - NaCl, utilizând un electrod calciu ion-selectiv, dacă $a_{Ca^{2+}}$ = 2 10^{-3} M, a_{Na^+} = 0,250 M şi $k^{pot}_{Ca^{2+},Na^+}$ = 0,0016. Care este eroarea relativă respectivă în determinarea pCa?

167. Pentru măsurarea activităţii ionilor Ca^{2+} în soluţii apoase se foloseşte un electrod calciu ion-selectiv. a) Dacă apare o eroare de $\pm$0,1mV în aprecierea potenţialului electrodului calciu ion-selectiv, să se calculeze eroarea procentuală corespunzătoare în activitatea calciului; b) Dacă eroarea în activitatea calciului nu depăşeşte 1%, să se calculeze eroarea maximă permisă în determinarea potenţialului electrodului.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

168. Potențialul unui electrod fluorură ion-selectiv față de un ESC, într-o soluție de NaF 1 10^{-5} M este +0,1300V. La 100 mL din această soluție se adaugă NaF solidă, după care potențialul măsurat al electrodului devine 0,0120V. Să se calculeze noua concentrație a ionilor F^- și cantitatea de NaF solidă adăugată. Se presupune că nu se modifică volumul soluției ca urmare a adăugării NaF solide și că $a_{F^-} = [F^-]$.

169. Tensiunea electromotoare a celulei electrochimice:

electrod calciu ion-selectiv|Ca^{2+} ($a_{Ca^{2+}}$ = x M)||ESC,

este 0,4182V într-o soluție în care $a_{Ca^{2+}} = 2\ 10^{-2}$ M. Să se calculeze pCa pentru o soluție cu tensiunea electromotoare a celulei de 0,4532V. Se presupune că se lucrează în condiții în care activitățile sunt identice cu concentrațiile.

170. Potențialul unui electrod sodiu ion-selectiv față de un ESC este 0,0320V într-o soluție cu $a_{Na^+} = 0,01$ M, și 0,0720V, într-o soluție de KCl cu $a_{K^+} = 0,01$ M. Să se calculeze coeficientul potențiometric de selectivitate, $k^{pot}_{Na^+,K^+}$.

171. Potențialul unui electrod azotat ion-selectiv, într-o soluție de $NaNO_3$ 2,5 10^{-3} M este 0,1194V față de ESC. Dacă se adaugă $NaNO_3$ solid la 500 mL din această soluție până când potențialul electrodului devine 0,0826V, care va fi noua concentrație a ionului azotat și care este cantitatea de $NaNO_3$ adăugată. Se presupune ca variația volumului soluției este neglijabilă la adăugarea $NaNO_3$ solid și se lucrează în condițiile în care activitățile sunt identice cu concentrațiile.

172. O probă cu masa m = 0,1772 g dintr-o pudră neagră (un amestec de C, S și KNO_3) este extrasă în apă, filtrată și filtratul obținut este diluat la 250 mL (soluția A). Un volum de 20 de mL din soluția A este amestecat cu un volum de 10 mL dintr-o soluție de $NaNO_3$ 0,01 M (soluția B). Potențialul unui electrod azotat ion-selectiv are valoarea de 0,1269V în soluția A și respectiv, 0,1134V în soluția B. Să se calculeze procentul de KNO_3 existent în proba considerată. Se presupune că activitățile sunt identice cu concentrațiile.

173. Într-un laborator de cercetare este efectuat un experiment în vederea construirii unui electrod acetat ion-selectiv; două soluții (A și B) sunt preparate ambele la o concentrație de 1,5 10^{-3} M CH_3COOH și 0,01 M

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

NaCl. pH-ul soluției A a fost ajustat la valoarea 4,60 (prin adăugarea unui volum mic de soluție de NaOH concentrată), iar pH-ul soluției B la valoarea 5,30. Potențialul electrodului acetat ion-selectiv față de un electrod de referință adecvat a fost $\varepsilon_1 = 0,1830V$ în soluția A și $\varepsilon_2 = 0,1739V$ în soluția B. Utilizând aceste date și considerând că activitățile sunt egale cu concentrațiile să se calculeze valoarea coeficientului potențiometric de selectivitate $k^{pot}_{CH_3COO^-,Cl^-}$. Se consideră că numai ionii Cl^- interferă.

174. În vederea determinării impurităților de $NaNO_3$ din $NaNO_2$, o probă cu masa m = 0,2438 g de $NaNO_2$ (+ $NaNO_3$) este dizolvată în apă distilată la 100 mL obținându-se astfel soluția A. O cantitate identică de probă este tratată cu un exces de sulfat de hidroxilamină în vederea distrugerii azotitului ($NO_2^- + 3H_2NOH \rightarrow 2N_2 + HO^- + 4H_2O$) și soluția obținută este diluată la 100 mL (soluția B). Potențialul electrodului azotat ion-selectiv a avut valorile: 0,2134V în soluția A și, respectiv, 0,2398V în soluția B. Să se calculeze procentul de $NaNO_3$ în probă dacă $k^{pot}_{NO_3^-,NO_2^-} = 0,021$. Se presupune că toți ceilalți ioni nu interferă și că activitățile sunt identice cu concentrațiile.

175. Să se dovedească că pentru ionii monovalenți A^+ și B^+ este adevărată următoarea ecuație:

$$\ln k^{pot}_{A^+,B^+} = \frac{(\varepsilon_B - \varepsilon_A)}{RT}$$

în care ε_A și ε_B sunt potențialele electrodului în soluții cu $a_{A^+} = 1,00$ M și respectiv $a_{B^+} = 1,00$ M.

176. Un electrod perclorat ion-selectiv este imersat în 50 mL dintr-o soluție cu concentrație necunoscută în ClO_4^-, când potențialul electrodului capătă valoarea 0,3857V față de ESC. Când 1 mL soluție $NaClO_4$ 0,05 M este adăugată soluției inițiale, potențialul electrodului preia valoarea de 0,3461V. Presupunând că electrodul prezintă un răspuns nernstian, să se determine concentrația ionilor ClO_4^- în soluția inițială de concentrație necunoscută.

177. Un electrod ion-selectiv pentru azotat este imersat într-o soluție standard de NO_3^- 1 10^{-4} M și este măsurat un potențial al acestuia cu valoarea de -0,200V față de ESC. Electrodul este imersat apoi într-o probă de soluție și este măsurat un potențial cu valoarea de -0,150V față de ESC. Să se calculeze concentrația NO_3^- din soluția probă.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

178. O modalitate de estimare a coeficienților potențiometrici de selectivitate a EIS este de a echilibra întâi electrodul într-o soluție pură a ionului de analizat și măsurarea potențialului

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_{const} + \frac{RT}{z_i F} \ln a_i$$

(pentru un electrod cation ion-selectiv).
Apoi se adaugă probe alicote mici dintr-un ion interferent și se măsoară de fiecare dată potențialul

$$\varepsilon_2 = \varepsilon_{const} + \frac{RT}{z_i F} \ln(a_i + k_{i,j}^{pot} a_j^{z_i/z_j})$$

Să se rezolve aceste ecuații și să se rearanjeze pentru a se obține o ecuație liniară de forma: y = ax + b, care poate fi utilizată în vederea determinării k^{pot}_{ij}.

179. O cale de estimare experimentală a coeficienților de selectivitate pentru EIS este aceea de a înregistra potențialul de echilibru al electrodului pentru o serie de soluții de ioni interferenți, de concentrație cunoscută (constantă). Potențialul de echilibru la 25°C pentru un electrod calciu ion-selectiv în soluție de Ca^{2+} 1 10^{-2} M și în soluție de diferiți ioni interferenți 10^{-2} M a fost măsurat după cum urmează:

Ionul	ε (mV)	Ionul	ε (mV)
Ca^{2+}	63,3	H^+	92,9
Zn^{2+}	113,6	Na^+	70,4
Pb^{2+}	101,8	K^+	-84,6
Mg^{2+}	42,0		

Neglijând coeficienții de activitate, să se calculeze coeficienții potențiometrici de selectivitate, presupunând că este valabilă ecuația (2.20), că $\varepsilon_{const.}$ pentru electrod nu se modifică și că potențialele de joncțiune lichidă se mențin constante.

180. Potențialul unui electrod de sticlă față de un electrod de referință este ε_1 = -0,0137V într-un tampon de ftalat acid de potasiu (KHP) cu pH = 4,00 și ε_2 = 0,3038V într-un tampon de borax cu pH = 9,18. Care este panta, $\Delta\varepsilon$/ ΔpH, a expresiei nernstiene pentru acest electrod.

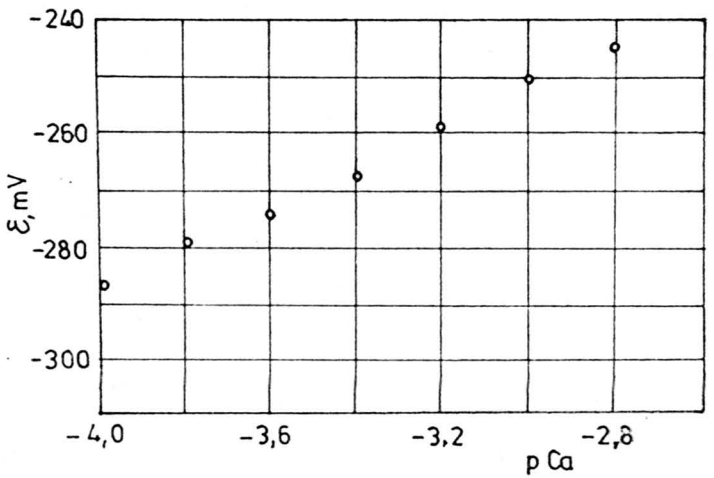
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

181. O soluție de probă cu volumul de 50 mL este analizată pentru K^+ cu un electrod K^+-ion-selectiv prin metoda adaosurilor standard secvențiale sau multiple. La 25°C se adaugă secvențial probei volume alicote de 50 μL KCl 1 M. După adăugarea fiecarui volumte sunt măsurate urmă-toarele potențiale: 0 μL, -0,1450V; 50 μL, -0,1200V; 100 μL, -0,1080V; 150 μL, -0,0994V; 200 μL, -0,0931V. Sistemul EIS - electrod de referință se supune ecuației:

$$\varepsilon_{cel} = K' + \frac{RT}{zF} \ln C_{M^{z+}}$$

pentru soluții cu tărie ionică comparabilă în probe.

182. Alăturat este prezentat un segment dintr-o curbă de calibrare trasată pentru un electrod calciu ion-selectiv la 25°C. Din informațiile prezentate să se estimeze valoarea $[Ca^{2+}]$ într-un mediu în care ε = -0,3271V.



2.4. Titrări potențiometrice.

Măsurătorile potențiometrice realizate atât la curent nul (i = 0) cât și la curent impus (i ≠ 0), sunt adesea folosite în scopul determinării indirecte de concentrații prin punerea la punct a titrărilor potențiometrice. Într-o titrare potențiometrică, tensiunea electromotoare a unei celule

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

electrochimice este măsurată după adăugarea unor volume cunoscute dintr-o soluție standard.

În general, celula electrochimică folosită în realizarea unei titrări potențiometrice constă în vesela de lucru în care se află plasată soluția ce conține ionul analit (figura 6.), una dintre semi-celule conținând electrodul indicator, care poate fi un electrod convențional sau un electrod ion-selectiv, iar cealaltă semi-celulă conține electrodul de referință. Electrodul indicator răspunde fie la activitatea ionului de titrat, activitate care scade pe durata titrării datorită reacției cu titrantul (de neutralizare, oxido-reducere, precipitare sau complexare) sau la activitatea ionilor titrantului.

Punerea la punct a oricărei titrări realizate pe cale electrochimică (deci și potențiometrică) impune parcurgerea obligatorie a două etape: (1) alegerea reacției chimice de utilizat în determinarea indirectă pe cale electrochimică a unei specii electroactive cât și a condițiilor optime de utilizare a acestora și (2) alegerea adecvată a metodei electrochimice în vederea punerii în evidență a punctului de echivelență. În acest sens, curbele intensitate-potențial, $i = f(\varepsilon)$, caracteristice oricărui sistem electrochimic constituie un instrument excelent de lucru în cele două etape. Astfel, după imaginarea reacției chimice de determinare cantitativă, realizată în funcție de natura speciei chimice care trebuie determinată, se trece la trasare unui set de curbe $i = f(\varepsilon)$, înainte și după punctul de echivalență, pe durata operației de titrare. Absența curbelor $i = f(\varepsilon)$ va indica faptul că nici una din speciile implicate în reacția chimică imaginată nu este electroactivă la suprafața electrodului indicator folosit și deci determinarea cantitativă pe cale electrochimică a speciei chimice de interes va fi imposibil de realizat. Dacă însă se obțin curbe $i = f(\varepsilon)$, este necesar să se verifice dacă acestea sunt reproductibile, deci dacă sunt sau nu otrăviți electrozii pe durata desfășurării proceselor electrochimice.

Deducerea formei curbei de titrare potențiometrică se face tot cu ajutorul curbelor $i = f(\varepsilon)$, care pentru fiecare fază a operației de titrare permite să se determine valoarea potențialului de lucru la o valoare dată a intensității curentului impus. În acest sens sunt posibile două situații:

$i = 0$, titrare potențiometrică la curent nul sau titrare statopotențiometrică;

$i \neq 0$, titrare potențiometică la curent impus, anodic ($i<0$) sau catodic ($i>0$);

Forma curbei de titrare potențiometrică care constituie reprezentarea grafică a variației tensiunii celulei electrochimice utilizate în funcție de volumul de titrant adăugat, depinde de constituția acestei celule.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

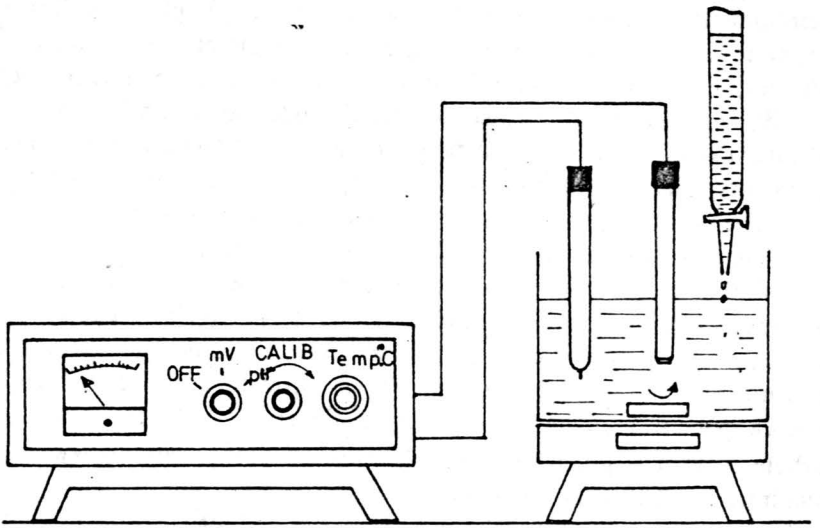


Figura 6. Montajul experimental pentru realizarea unei titrări potențiometrice

Astfel, dacă celula electrochimică folosită este alcătuită dintr-un singur electrod indicator și un electrod de referință, curba de titrare are forma obișnuită a curbelor de titrare redox, deci sigmoidă (cu salt în jurul punctului de echivalență). Dacă celula conține doi electrozi indicatori, unul polarizat anodic iar celălalt catodic, reprezentarea grafică a diferenței de potențial dintre cei doi electrozi indicatori în funcție de volumul de titrant adăugat va conduce la o curbă sub formă de maxim foarte ascuțit (figura 7).

În cazul curbelor de titrare potențiometrică de formă sigmoidă, punctul de echivalență este identic cu punctul de inflexiune al curbei dacă titrarea se efectuează la curent nul. În cazul titrărilor la curnt impus punctul de echivalență se află înainte sau după punctul de inflexiune al curbei. Punctul de echivalență poate fi determinat cu precizie mai bună dacă în locul curbei normale de titrare (sigmoide) se folosește derivata întâia sau a doua a acesteea (figura 8).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

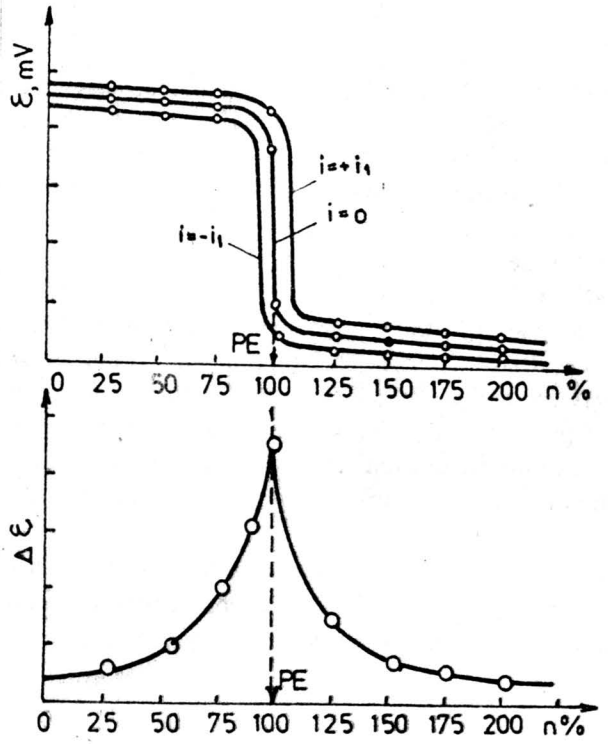


Figura 7. Curbe de titrare potențiometrică la curent nul și la curent impus anodic sau catodic cu un singur electrod indicator (a) precum și forma curbei de titrare potențiometrica cu doi electrozi indicatori (b).

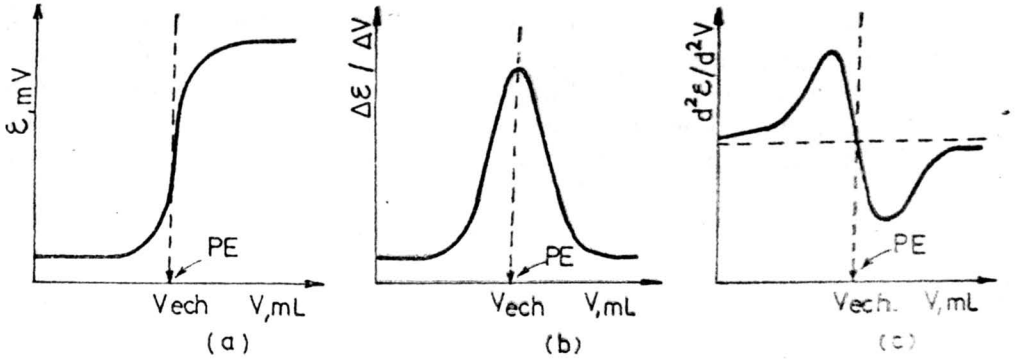


Figura 8. Curba de titrare potențiometrică cu un singur electrod indicator: (a) normală, (b) derivata I-a, (c) derivata a II-a.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Astfel, punctul de echivalenţa pe curbă, care reprezintă prima derivată, corespunde maximului derivatei, iar pe curba care reprezintă derivata a II-a corespunde punctului în care această derivată este egală cu zero. În cazul curbelor derivate, vor fi luate în considerare numai punctele din vecinătatea punctului de echivalenţă.

Punctul de echivalenţă poate fi de asemenea determinat şi din reprezentările Gran, reprezentări care constau, în linii mari, în liniarizarea curbelor normale de titrare potenţiometrică şi în care se calculează o mărime care variază liniar cu volumul de titrant adăugat. Dreapta corespunzătoare obţinută se extrapolează la punctul de echivalenţă (P.E.). Metoda propusă de Gran constă în următorul raţionament: răspunsul unui electrod convenţional sau ion-selectiv faţă de un cation monovalent , M^+, cu concentraţia $[M^+]$, se exprimă prin intermediul ecuaţiei lui Nernst:

$$\varepsilon = \varepsilon^{0'} + S\log [M+] \qquad (2.29)$$

$[M^+]$ în soluţia probă în orice moment fiind proporţională cu volumul de titrant adăugat, relaţia de dependenţă ε-volum fiind de formă logaritmică. Dacă relaţia (2.29) se rearanjează,se obţin expresiile:

$$\log[M^+] = (\varepsilon - \varepsilon^{0'})/S \qquad (2.30)$$

respectiv

$$[M^+] = 10^{\varepsilon/S}\, 10^{\varepsilon^{0'}/S} \qquad (2.31)$$

Dat fiind faptul că $\varepsilon^{0'}$ şi S sunt constante, ecuaţia (2.31), poate fi scrisă şi sub forma:

$$[M^+] = K\, 10^{\varepsilon/S} = K\, \text{antilog}(\varepsilon/S) \qquad (2.32)$$

Antilog (ε/S) este deci proporţional cu $[M^+]$, respectiv cu volumul de titrant adăugat. Reprezentând grafic antilog (ε/S) în funcţie de volumul de titrant adăugat, se obţine o dreaptă. Extrapolând această dreaptă la $[M^+] = 0$ (sfârşitul titrării), respectiv la antilog(ε/S) = 0, intersecţia cu axa volumelor va da volumul de echivalenţă, V_e. Datorită faptului că reacţia de titrare este o reacţie de echilibru, la echivalenţă $[M^+]$ nu este niciodată zero. Din acest motiv, în apropierea punctului de cehivalenţă punctele nu se aşează pe o linie dreaptă, şi dreapta trebuie extrapolată.

După punctul de echivalenţă este valabilă ecuaţia:

$$[Y] = K' = 10^{-\varepsilon/S'} \qquad (2.33)$$

Y fiind ionul tirant. Reprezentând deci antilog(-ε/S') în funcţie de volumul de titrant adăugat se obţine o altă dreaptă, care reprezintă creşterea concentraţiei titrantului după echivalenţă. Această dreaptă se poate extrapola, de asemenea la $[Y] = 0$, respectiv antilog(-ε/S') = 0, fiind astfel pe axa volumelor acelaşi volum de echivalenţă (excesul de titrant este

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

zero). Curba de titrare astfel obținută, denumită și diagramă Gran, se compune deci din două segmente de dreaptă,unul înaintea punctului de cehivalență cu pantă negativă, care reprezintă descreșterea concentrației ionului care se titrează; cealaltă după punctul de cehivalență, cu pantă pozitivă, care reprezintă creșterea excesului de titrant. Cu ajutorul majorității electrozilor ion-selectivi se obține doar un singur segment de dreaptă, electrodul sesizând numai unul dintre participanții la reacția de titrare. Una dintre excepții o constituie electrodul de sticlă pH-sensibil.

Variația de volum pe durata titrării fiind mare , este nevoie și de corecția de volum:

$$[M^+] = \frac{[M^+]_0 (V_e + V)}{V_0} \qquad (2.34)$$

unde $[M^+]$ este concentrația corectată, $[M^+]_0$ este concentrația necorectată,V_0 este volumul inițial al probei, V fiind volumul de titrant adăugat. Din acest motiv, practic se reprezintă grafic $(V_0 + V) \div \text{antilog}(\varepsilon/S)$ în funcție de volumul V înaintea punctului de echivalență, respectiv $(V_0 + V) \div \text{antilog}(-\varepsilon/S')$ după punctul de echivalență.

Ecuațiile de mai sus sunt valabile pentru cationi; pentru anioni semnele plus , respectiv minus, trebuiesc inversate, în expresiile dinaintea, respectiv după punctul de echivalență.

Exemplul 42. Datele experimentale din tabelul alăturat au fost obținute pe durata titrării a 25 mL dintr-un acid slab monoprotic cu o soluție de NaOH 0.1 N, în jurul punctului de echivalență.

V_{NaOH}, mL	pH	V_{NaOH}, mL	pH
28,00	5,97	28,50	7,25
28,10	6,04	28,60	9,97
28,20	6,14	28,70	10,.45
28,30	6,30	28,80	10,67
28,40	6,52	28,90	10,81

Să se calculeze:

a) molaritatea soluției de acid

b) pH-ul la punctul de echivalență.

Rezolvare

a) Datele titrării în jurul punctului de echivalență și valorile celei de a doua derivate, $\Delta pH/\Delta V$ și $\Delta^2 pH/\Delta V^2$, care sunt calculate din aceste date, sunt

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

prezentate în tabelul care urmează. Din valorile prezentate în acest tabel, reiese că cea de-a doua derivată devine zero undeva între 28,50 și 28,60 mL. Deoarece pentru 0,10 mL de NaOH variația derivatei a doua este 199 - (-224) = 423, rezultă că la volumul de 28,50 mL plus (199/423) 0,10 mL derivata a doua devine zero. De aceea volumul corespunzător punctului este egal cu:

$V_{ech} = 28,50 + 0,1(199/423) = 28,55$ mL.

Deci, molaritatea soluției de acid este egală cu:

(28,55 0,1)/25,00 = 0,1142 M

b) pH-ul punctului de echivalență este egal cu:

$pH_{PE} = 7,25 + 2,72$

V_{NaOH} ,ml	pH	ΔpH	ΔV_1	$\Delta pH/\Delta V_1$	V'	$(\Delta^2 pH/\Delta V_1$	ΔV_2	$(\Delta^2 pH/\Delta V_2$	V"
28,00	5,97								
		0,07	0,10	0,7	28,05				
28.10	6,04								
		0,10	0,10	1,0	28,15	+0,3	0,10	+3	28,1
28,20	6,14								
		0,16	0,10	1,6	28,25	+0,6	0,10	+6	28,2
28,30	6,30								
		0.22	0,10	2,2	28,35	+0,6	0,10	+6	28,3
28,40	6,52								
		0,73	0,10	7,3	28,45	+5,1	0,10	+51	28,4
28,50	7,25								
		2.72	0,10	27,2	28,55	+19,9	0,10	+199	28,5
28,60	9,97								
		0,46	0,10	4,6	28,65	-22,4	0,10	-224	28,6
28,70	10,45								

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

2.5. Probleme

183. O soluție care conține Pb^{2+} 1 10^{-3} M este titrată cu o soluție de CrO_4^{2-}, folosind următoarea reacție de precipitare:

$$Pb^{2+}_{(probă)} + CrO_4^{2-}{}_{(titrant)} \rightarrow PbCrO_4.$$

Această titrare de precipitare este urmărită potențiometric cu ajutorul unui electrod Pb^{2+}-ion-selectiv. Potențialul inițial (înaintea adăugării vreunei cantități de CrO_4^{2-}) a fost găsit a fi 0,200V față de ESC. Potențialul la punctul de echivalență este +0,086V.

a) Să se calculeze concentrația Pb^{2+} la punctul de echivalență al acestei titrări.

b) Să se calculeze produsul de solubilitate K_{ps} pentru precipitatul $PbCrO_4$.

184. O soluție care conține F^- 1 10^{-4} M a fost titrată cu o soluție de La^{3+}, în conformitate cu următoarea reacție de precipitare:

$$La^{3+} + 3F^- \Leftrightarrow LaF_3$$

Titrarea este urmărită cu ajutorul unui electrod F^--ion-selectiv. Potențialul inițial (înainte de a adăuga La^{3+}) a fost de -0,200V față de ESC. Valoarea potențialului electrodului indicator la punctul de echivalență al titrării a fost -0,1230V față de ESC. Să se calculeze valoarea constantei produsului de solubilitate, K_{ps}, al LaF_3.

185. O probă cu volumul de 100 mL 0,1 M Cr^{2+} a fost titrată cu o soluție de M^{4+}. Reacția de titrare este:

$$2Cr^{2+} + M^{4+} \Leftrightarrow 2Cr^{3+} + M^{2+}.$$

Potențialul măsurat după adăugarea a 25 mL soluție de M^{4+} a fost 0,4100V și după 100 mL, 0,1000V față de ESC.

a) Care este valoarea potențialului $\varepsilon^{0'}{}_{Cr^{3+},Cr^{2+}}$;

b) Care este valoarea potențialului $\varepsilon^{0'}{}_{M^{4+},M^{2+}}$;

c) Să se calculeze valoarea potențialului punctului de echivalență.

186. O probă lichidă care conține ionul M^+ este titrată folosind reacția de precipitare cu anionul A^- cu formarea precipitatului MA. Titrarea este urmărită potențiometric cu ajutorul unui electrod realizat din metalul M. Potențialul punctului de echivalență al titrării este 0,500V față de ESC (catod). Proba mai conține, de asemenea ligandul X^-, care formează complecșii solubili MX și MX_2^- cu ionul M^+. Să se calculeze K_{ps} pentru precipitatul MA, dacă concentrația anionului X^- este 1 10^{-4} M la punctul de echivalență.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$M^+ + X^- \Leftrightarrow MX$ $\quad K_1 = 10^7$

$MX + X^- \Leftrightarrow MX_2^-$ $\quad K_2 = 10^5$

$M^+ + e^- \Leftrightarrow M^0$ $\quad \varepsilon^0 = +1.000V$

187. Să se calculeze tensiunea celulei electrochimice corespunzătoare punctului de echivalență pentru titrarea potențiometrică a X^{2-} cu o soluție standard de Ag^+, utilizând un electrod de argint ca electrod indicator. Să se considere electrodul indicator drept catod electrodul de referință este un ESC.(Ag_2X, $K_{ps} = 3{,}2\ 10^{-14}$).

188. Să se arate că într-o titrare redox asimetrică potențialul electrodului indicator la punctul de echivalență are valoarea

$$\varepsilon_{ind} = (z_1\varepsilon_1^0 + z_2\varepsilon_2^0)/(z_1 + z_2).$$

189. Ionul feros poate fi determinat cantitativ prin titrare cu ionul permanganat într-o soluție puternic acidulată cu acid sulfuric (concentrația $H_3O^+ \approx 1$ M). Pe durata titrării fierul este oxidat la starea +3 iar manganul este redus la starea de oxidare +2, conform recației:

$$5Fe^{2+} + 8H^+ + MnO_4^- = 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O$$

Cu toate că reacția implică un ion permanganat pentru fiecare 5 ioni feroși și o asimetrie ridicată, viteza modificării potențialului la adăugarea titrantului este suficient de mare, astfel încât o eroare apreciabilă nu rezultă dacă se consideră că punctul de echivalență este punctul la care panta de variație a potențialului electrodului indicator are valoarea maximă.

190. Constanta de formare a complexonatului CaY^{2-} este $5\ 10^{10}$ la pH = 10,00, $\alpha_{Y^{4-}}$ pentru EDTA are valoarea 0,35. Pentru titrarea a 50 mL soluție Ca^{2+} 0,05 M cu soluție EDTA 0,1 M într-un mediu menținut la pH = 10,00, conținând o concentrație foarte mică de HgY^{2-} și urmărită cu un sistem electrochimic format dintr-un electrod de mercur pentru care $\varepsilon_a = 0{,}2000V$, să se calculeze potențialul electrodului la: a) 12,5 mL; b) 25,0 mL; c) 36,5 mL de titrant adăugat.

191. O probă alicotă cu volumul de 40 mL ce conține U^{4+} 0,10 N este diluată la 75 mL și apoi este titrată cu Ce^{4+} 0,08 N. pH-ul soluției este menținut la valoarea 1,00 pe durata titrării (se va utiliza valoarea de +1,440V pentru potențialul formal al sistemului ceriului). Se cere:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

a) Să se calculeze potențialul electrodului indicator (catod) în raport cu un ESC ca electrod de referință, după adăugarea a: 5,00; 10,00; 15,00; 25,00; 40,00; 49,00; 50,00; 51,00; 55,00 și 60,00 mL Ce^{4+}.
b) Să se traseze curba de titrare din aceste date.

192. Să se calculeze potențialul unui catod de mercur față de ESC după adăugarea a 5,00; 15,00; 25,00; 30,00; 35,00; 39,00; 40,00; 41,00; 45,00 și 50 mL de $Hg(NO_3)_2$ 0,05M la 50 mL de NaCl 0,08 M. Să se construiască curba de titrare potențiometrică din aceste date ($K_{ps,Hg_2Cl_2} = 1,3\ 10^{-18}$).

193. Să se calculeze potențialul unui anod din plumb față de ESC, după adăugarea a: 0,00; 10,00; 20,00; 24,00; 24,90; 25,00; 25,10; 26,00 și 30,00 mL soluție $NaIO_3$ 0,2 M la 50 mL soluție de NaCl 0,08 M. Pentru $Pb(IO_3)_2$, $K_{ps} = 3,2\ 10^{-13}$.

194. Se presupune că 50 mL soluție Fe^{2+} 0,05 M a fost titrată cu MnO_4^- într-o soluție tamponată la pH = 1.00. Să se calculeze potențialul unui electrod din Pt (față de ESC anod) după fiecare volum de soluție de permanganat: 2.00; 4.00; 5.00; 6.00; 8.00; 9.00; 9.90; 10.00; 10.10; 11.00; 13.00 mL. Să se traseze curba de titrare.

195. O soluție cu volumul de 50 mL conținând UO_2^{2+} 1 M tamponată la pH = 1,00, a fost titrată cu o soluție de Sn^{2+} 0,10 M și potențialul a fost măsurat cu un electrod de Pt în raport cu un electrod argint-clorură de argint ca electrod de referință. Reacția de titrare este următoarea:

$$UO_2^{2+} + Sn^{2+} + 4H^+ \rightarrow U^{4+} + Sn^{4+} + 2H_2O.$$

a) Să se calculeze potențialul electrodului indicator după adăugarea a 35 mL soluție Sn^{2+};
b) Să se calculeze potențialul la punctul de echivalență.

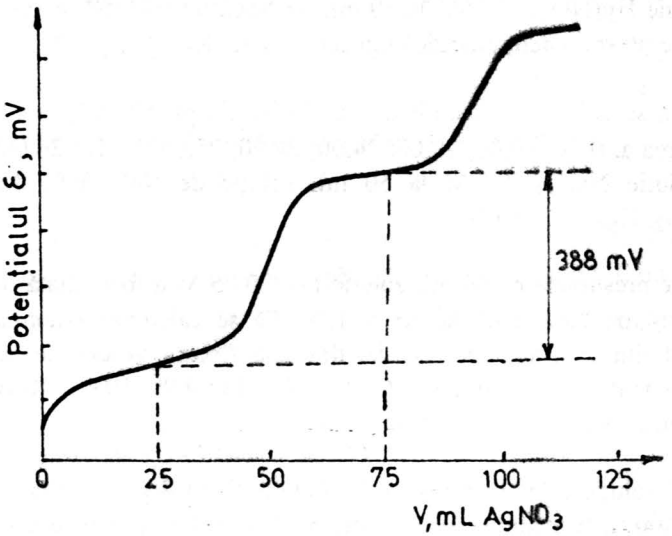
196. O soluție preparată prin amestecarea a 25 mL soluție de KI 0,2 M cu 25 mL soluție NaCl 0,2 M, a fost titrată cu soluție de $AgNO_3$ 0,10 M, în următoarea celulă electrochimică:

ESC||soluție titrată|Ag(s).

Notând constantele produselor de solubilitate ale AgI și AgCl, răspun-surile la subpunctele a) și b) să fie expresii care să conțină aceste constante.
a) Să se calculeze concentrația $[Ag^+]$ în soluție când 25 mL soluție de titrant au fost adăugați;

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

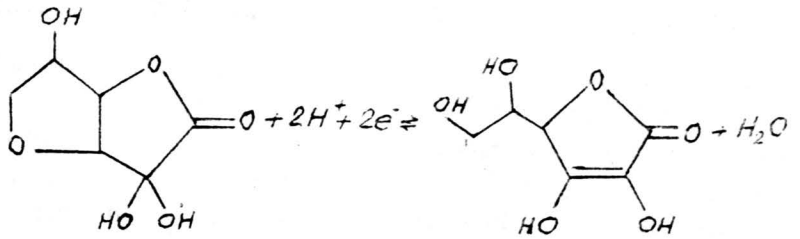
b) Să se calculeze concentrația $[Ag^+]$ în soluție când 75 mL soluție de titrant au fost adăugați;
c) Să se scrie o expresie care să arate că tensiunea celulei depinde de $[Ag^+]$;
d) Curba de titrare potențiometrică este prezentată alăturat. Să se calculeze valoarea numerică a raportului K_{Cl}/K_I.



197. Presupunând că 10 mL dintr-o soluție care conține Fe^{2+} 0,10 M și (1,10 fenantrolina)Fe(II) (feroină) 0.005 M sunt titrați cu Ce^{4+} 0,05 M. Să se calculeze potențialul electrodului indicator (față de ESC ca anod) la următoarele volume de soluție titrant adăugate: 1,00; 10,00; 100,00; 190,00; 201,00; 205,00; 209,00; 210,00; 211,00; 220,00 mL. Se presupune că reacția se desfășoară cantitativ. Este feroina un indicator potrivit pentru urmărirea titrării Fe^{2+} cu Ce^{4+}?

198. În cele ce urmează se presupune că 50 mL soluție ce conține Fe^{3+} 0.0208 M a fost titrată cu acid ascorbic 0.0173 M la pH = 1.00. Tensiunea celulei electrochimice utilizate (catod din Pt și ESC ca anod) se calculează cu valorile potențialelor standard din anexe. Se cere:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro



Acid dehidroascorbic Acid ascorbic

$\mathcal{E}^\circ = +0{,}390\ V$

a) Să se scrie o ecuație de echilibru pentru reacția de titrare;

b) Să se scrie două ecuații de echilibru care descriu reacția din celula electrochimică folosită;

c) Să se calculeze tensiunea celulei după ce 50 mL soluție de titrant au fost adăugați.

d) Să se calculeze tensiunea celulei electrochimice la punctul de echivalență.

199. Datele experimentale obținute la titrarea potențiometrică a 100 mL soluție dintr-un acid slab cu soluție de NaOH sunt prezentate în tabelul alăturat. Să se calculeze punctul de echivelență prin realizarea unei reprezentări Gran, utilizând datele pentru ultimele 10% din volumul dinaintea V_e.

mL NaOH	pH	mL NaOH	pH	mL NaOH	pH
0.,0	4,14	20,48	6,04	22,57	6,63
1,31	4,30	20,75	6,09	22,70	6,70
2,34	4,44	21,01	6,14	22,76	6,74
3,91	4,61	21,10	6,15	22,80	6,78
5,93	4,79	21,13	6,16	22,85	6,82
7,90	4,95	21,20	6,17	22,91	6,86
11,35	5,19	21,30	6,19	22,97	6,92
13,46	5,35	21,41	6,22	23,01	6,98
15,50	5,50	21,51	6,25	23,11	7,11
16,92	5,62	21,77	6,32	23,17	7,20
18,00	5,71	21,93	6,37	23,21	7,30
18,35	5,77	22,10	6,42	23,30	7,49
18,95	5,82	22,27	6,48	23,32	7,74

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

19,43	5,99	22,37	6,53	23,40	8,30
19,93	5,95	22,48	6,58	23,95	9,86

200. În vederea determinării mai precise a punctului de echivalență (adică a punctului de inflexiune) al unei curbe de titrare potențiometrică, se poate apela la reprezentarea grafică a derivatei ă I-a ($\Delta\varepsilon/\Delta mL$ vs. mL) sau a derivatei a II-a ($\Delta^2\varepsilon/\Delta mL^2$ vs. mL). Astfel, în jurul punctului de echivalență al unei titrări potențiometrice, au fost obținute următoarele date experimentale:

mL	ε,mV	mL	ε,mV
47.60	372	48.00	732
47.70	384	48.10	748
47.80	401	48.20	756
47.90	512		

Să se traseze prima și a doua derivată a curbei de titrare în jurul punctului de echivalență și să se compare valorile volumelor de echivalență obținute pe această cale.

2.6. Amperometria

În cazul regimului staționar de difuzie, intensitatea curentului limită de difuzie, i_d, este proporțional cu concentrația speciei electrioactive din soluție. Se poate scrie deci că:

$$i_d = k_{Ox,Red}C^0, \qquad (2.35)$$

unde $k_{Ox,Red}$ reprezintă constanta de difuzie a speciei electroactive care se reduce sau se oxidează la suprafața electrodului indicator, iar C^0 este concentrația speciei electroactive în masa soluției. Cunoscând deci constanta de difuzie și măsurând intensitatea curentului limită de difuzie, în principiu, se poate determina concentrația speciei electroactive. Având în vedere însă că funcția de concentrație, $i_d = k_{Ox,Red}C^0$, depinde de o multitudine de factori și parametrii, care pot diferi de la un sistem la altul, determinările amperometrice directe necesită etalonare.astfel,pentru reacția de electrod:

$$Fe^{3+} + e^- \Leftrightarrow Fe^{2+} \qquad (2.36)$$

se prepară un set de soluții de concentrații cunoscute în Fe^{2+}, se trasează curbele $i = f(\varepsilon)$ corespunzătoare oxidării Fe^{2+} la Fe^{3+} și se măsoară intensitatea curentului limită de difuzie în regiunea acestuia.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

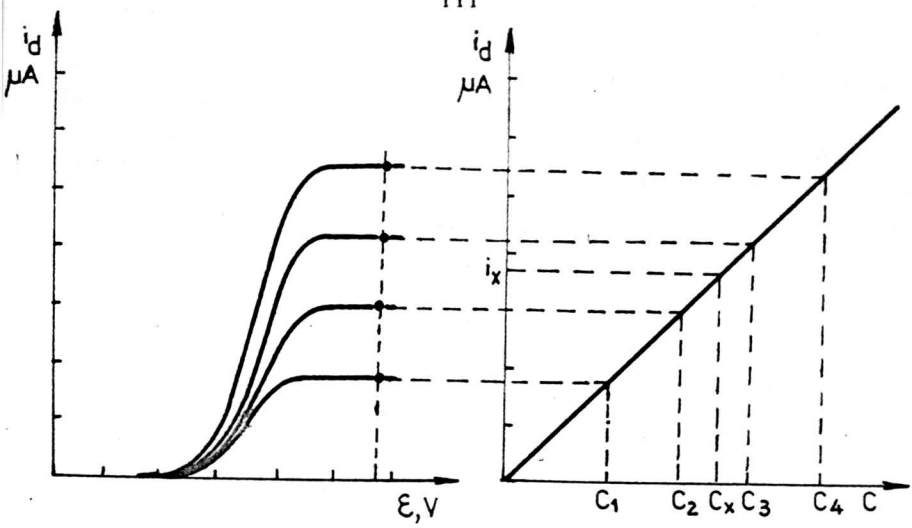


Figura 9. Trasarea curbei de etalonare în amperometria directă.

O asemenea modalitate de lucru este folosită în cazul sensorilor amperometrici de tipul electrodului de oxigen.

Cea mai largă aplicare a amperometriei o constituie realizarea măsurărilor indirecte-titrări amperometrice. Ca și în cazul titrărilor potențiometrice, pentru fiecare etapă a realizării unei titrări ampe-rometrice, fascicolul de curbe i = f(ε) permite să se evalueze și valorile intensității curentului limită de difuzie, la o valoare a potențialului electrodului indicator impusă și constantă. Și în cazul titrării amperometrice se poate lucra cu celule electrochimice alcătuite dintr-un electrod indicator și un electrod de referință sau cu doi electrozi indicatori (titrare biamperometrică). Trebuie remarcat faptul că dacă în cazul titrării potențiometrice cu un singur electrod indicator, curba de titrare este o curbă cu salt în jurul punctului de echivalență, deci în formă de S, în cazul titrărilor amperometrice cu un singur electrod polarizat sunt caracteristice curbele de titrare cu modificarea pantei de variație a mărimii măsurate în jurul punctului de echivalență, deci sunt formate din două porțiuni liniare cu pante diferite, modificarea pantei făcându-se la echivalență.

Referitor la forma curbei de titrare amperometrică, aceasta trebuie asociată cu electroactivitatea participanților la reacția de titrare, la o anumiă valoare a potențialului impus electrodului indicator. Astfel, dacă specia analit este electroactivă, intensitatea curentului limită de difuzie va scădea până la echivalență iar după echivalență , în cazul în care titrantul este inactiv electrochimic, intensitatea curentului rămâne constantă. Dacă atât specia titrată cât și titrantul sunt electroactive (ambii se reduc sau se

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

oxidează) la electrodul indicator, intensitatea curentului limită de difuzie descreşte până la punctul de echivalenţă, apoi va creşte. Dacă numai titrantul este electroactiv, atunci curentul limită de difuzie este mic şi rămâne constant până la echivalenţă, crescând apoi după echivalenţă (figura 10).

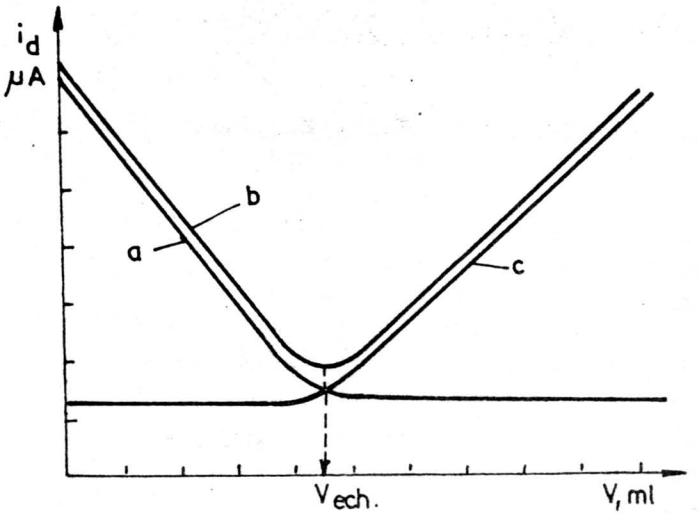


Figura 10. Curbe de titrare amperometrică cu un singur electrod polarizat. a) analitul este electroactiv şi titrantul nu este electroactiv; b) analitul şi titrantul sunt electro-activi; c) analitul este inactiv electrochimic, iar titrantul este electroactiv.

Dacă se lucrează cu doi electrozi identici din punct de vedere fizic şi chimic şi sunt străbătuţi de un curent de aceeaşi intensitate la un potenţial constant, unul dintre electrozi va funcţiona drept anod iar celălalt catod, titrarea numindu-se biamperometrică. Forma curbei de titrare biamperometrică depinede de electroactivitatea la electrozi a speciei titrate şi a titrantului (figura 11).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

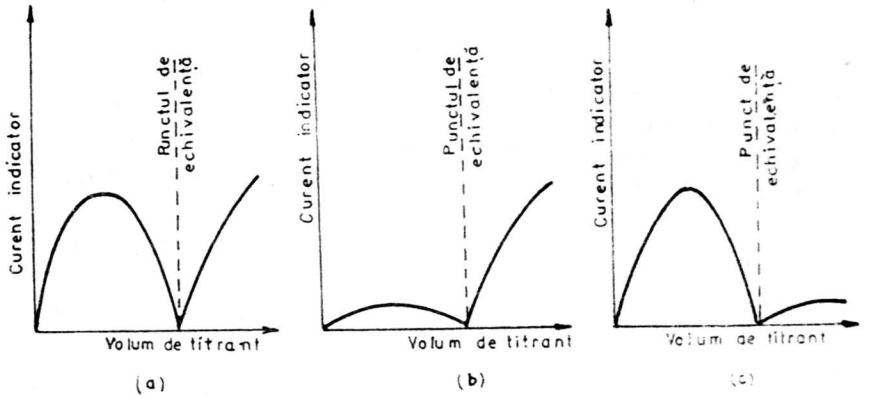


Figura 11. Curbe de titrare amperometrică cu doi electrozi polarizați: a) atât titrantul cât și specia titrată prezintă curbe voltametrice reversibile; b) specia titrată evoluează ireversibil iar titrantul evoluează reversibil; c) specia titrată evoluează reversibil iar titrantul evoluează ireversibil.

2.7. Probleme.

201. O probă alicotă de soluție de sulfat cu volumul de 50 mL a fost analizată amperometric prin titrare cu o soluție de $Pb(NO_3)_2$ 0,016 M, la un potențial impus electrodului indicator de ε = -1,200V față de ESC. S-au utilizat în acest sens următoarele date experimentale:

ml soluție $Pb(NO_3)_2$ 0,016 M	i_d, μA
5,00	1,00
10,00	1,40
15,00	2,10
18,00	2,90

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

ml soluție $Pb(NO_3)_2$ 0,016 M	i_d, μA
21,00	5,00
24,00	20,80
27,00	122,00
30,00	262,00
33,00	386,00

a) Să se construiască cu ajutorul acestor date o curbă de variație a intensității curentului limită de difuzie (corectată pentru variația de volum) în funcție de volumul de reactiv de titrare adăugat.
b) Să se calculeze concentrația molară a sulfatului în soluția analizată.

202. Să se schițeze forma generală a curbei ce ar fi de așteptat la titrarea amperometrică a:
a) ionului clorură cu soluție standard de $AgNO_3$ la ε = 0,000V față de ESC; ionul de argint este redus la acest potențial;
b) Ni(II) cu dimetilglioximă la un potențial aplicat de -1,850V față de ESC; ambii participanți sunt reduși la acest potențial;
c) Bi(III) cu o soluție standard de EDTA la un potențial de -0,180V față de ESC; titrantul nu este implicat în procesul de la suprafața electrodului picător de mercur;
d) tetrafenilboratului cu soluție standard de Ag^+ la un potențial de -0,180V față de ESC; numai Ag^+ este redus la acest potențial;
e) molibdatului cu o soluție standard de plumb la -0,800V față de ESC. Reacția care se produce este descrisă de ecuația:

$$Pb^{2+} + MoO_4^{2-} \rightarrow PbMoO_4$$

Ambii pariticipanți la reacție sunt reduși la acest potențial;
f) a unui amestec de Pb^{2+} și Ba^{2+} cu o soluție standard de cromat la un potențial aplicat de -1,200V față de ESC. Vezi anexa pentru valoarea lui K_{ps}. Ionii cromat șiPb^{2+} sunt reductibili laacest potențial.

203. Într-o titrare amperometrică realizată cu un singur electrod polarizat, au fost obținându-se datele experimentale prezentate în tabelul de mai jos. Se cere să se precizeze care este specia electroactivă și care este volumul corespunzător punctului de echivalență?

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Titrant, mL	$i_{obs.}$, μA	Titrant, mL	$i_{obs.}$, μA
0,00	0,02	6,00	0,86
0,50	0,02	6,50	1,18
2,00	0,02	7,00	1,50
2,50	0,02	7,50	1,88
3,00	0,04	8,00	2,31
4,00	0,11	8,50	2,79
4,50	0,20	9,00	3,26
5,00	0,37	9,50	3,72
5,50	0,60	1,.00	4,20

204. 25 mL dintr-o soluție care conține ionul sulfat a fost titrată amperometric cu o soluție standard a unui cation metalic M^{2+} cu concentrația de 0,005 M, formând sarea greu solubilă $MSO_{4(s)}$. Reacția amperometrică utilizată în desfășurarea titrării este reducerea ionului M^{2+} la M(Hg) la un microelectrod de mercur. Curba de titrare rezultată are forma celei din figura 10c cu precizarea că în jurul punctului de echivalență se produce o solubilizare apreciabilă a $MSO_{4(s)}$. La valoarea volumului de echivalență V = 29,51 mL de titrant adăugat, intensitatea curentului limită de difuzie este 2,1 μA și la 50,00 mL de titrant adăugat, intensitatea curentului este de 71,60 μA. Din aceste informații experimentale se cere să se estimeze K_{ps} pentru MSO_4; Să se enumere unele dintre presupunerile care trebuiesc luate în calcul.

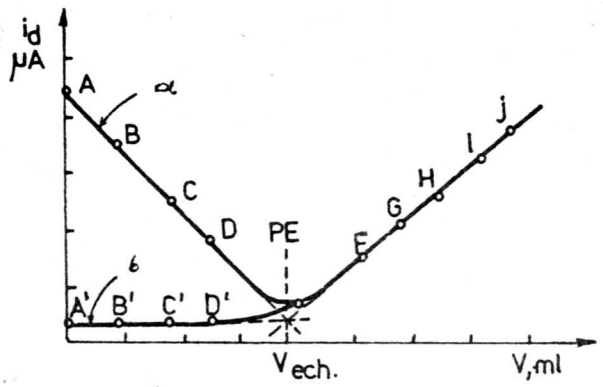
205. O titrare de oxido-reducere a fost urmărită pe cale amperometrică cu un singur electrod polarizat. În acest fel au fost obținute următoarele date experimentale:

Titrant, mL	$i_{obs.}$, μA	Titrant, mL	$i_{obs.}$, μA
0,00	0,00	19,00	7,50
2,00	6,30	20,00	4,0
4,00	10,90	21,00	1,20
6,00	14,00	22,00	1,10
8,00	15,70	23,00	2,00
10,00	16,60	24,00	4,70
12,00	16,50	26,00	8,40
14,00	15,70	28,00	12,00
16,00	14,10	30,00	15,50
18,00	10,70		

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Din datele prezentate să se traseze curba de titrare amperometrică și să se explice comportarea voltametrică a participanților la reacția de titrare (reactanți și produși de reacție) și să se determine volumul corespunzător punctului de echivalență.

206. **Curbele de titrare amperometrică pentru precipitarea Pb^{2+} cu $Cr_2O_7^{2-}$ sunt prezentate alăturat. Potențialul electrodului indicator de mercur a fost: -0,800V față de ESC pentru curba (a) și 0,000V pentru curba (b) Să se explice formele celor două curbe de titrare amperometrică.**



207. Br_2 poate fi generat pentru analiza cantitativă prin adăugarea unei soluții standard de BrO_3^- în exces de Br^- în soluție acidă, conform reacției:

$$BrO_3^- + 5Br^- + 6H^+ \Leftrightarrow 3H_2O + 3Br_2$$

Se consideră titrarea As(III) cu Br_2 utilizând detecția biamperometrică a punctului de echivalență, pe baza reacției:

$$Br_2 + H_3AsO_3 + H_2O \Leftrightarrow 2Br^- + H_3AsO_4 + 2H^+.$$

O soluție conținând As(III) și Br^- este titrată cu soluție standard de BrO_3^-. Dat fiind că cuplul H_3AsO_4/H_3AsO_3 nu reacționează la un electrod de Pt, să se prezinte forma curbei de titrare.

208. Să se calculeze concentrația Pb^{2+} într-o soluție dacă la titrarea a 50 mL din această soluție cu o soluție de $K_2Cr_2O_7$ 0,05 M la un potențial de

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

polarizare aplicat electrodului de 1,000V față de ESC, se obțin următoarele date:

V (mL)	0	2	4	6	7	8
i_d (μA)	80	45	12	25	60	93

209. Să se calculeze concentrația As^{3+} într-o soluție, dacă la titrarea amperometrică a 100 mL din această soluție (în prezența KBr și HCl) cu o soluție de $KBrO_3$ 0,01N, la un potențial aplicat electrodului indicator ε = 0,300V față de ESC, au fost obținute următoarele date:

V (mL)	5	9	9,3	9,6	9,9
i_d (μA)	0	0	1,4	4.,	7,0

Curentul observat este asociat cu reacția:

$$Br^0 + e^- \rightarrow Br^-.$$

210. La determinarea microcantităților de PuO_2^{2+} prin titrare amperometrică cu o soluție de $FeSO_4$ 0,05 N, au fost obținute următoarele date experimentale:

V (mL)	0	50	100	125	150	170
i_d (μA)	0,06	0,05	0,04	0,06	0,13	0,20

Să se calculeze cantitatea de plutoniu din soluția titrată.

2.8. Polarografie și voltametrie

Voltametria reprezintă o categorie de tehnici electroanalitice puternice și multilaterale care oferă o înaltă sensibilitate, selectivitate și precizie, cu o instrumentație relativ ieftină, cu aplicabilitate într-o multitudine de domenii, printre care și măsurarea și determinarea a numeroase specii cu semnificație biologică (medicamente, hormoni, vitamine, metale în diferite medii). În plus, procedurile polarografice și voltametrice au fost utilizate extensiv în elucidarea proprietăților redox ale unor compuși anorganici, organici și biologici.

Voltametria reprezintă o clasă de tehnici electroanalitice în care intensitatea curentului la un electrod de lucru este măsurată ca o funcție de

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

potențialul aplicat acestui electrod. Ca denumire, voltametria sugerează deci o categorie de tehnici care are la bază obținerea și interpretarea curbelor intensitate-potențial, i = f(ε), cu ajutorul unei celule electrochimice, curbe cunoscute sub denumirea generală de voltamograme. Termenul de electrod de lucru este rezervat pentru electrodul la care se produce reacția de electrod de interes. Potențialul aplicat electrodului de lucru servește ca forță motrice pentru producerea reacției electrochimice, el este parametrul controlat care cauzează reducerea sau oxidarea speciilor chimice la suprafața sa. Astfel, el poate fi văzut ca o măsură a presiunii electronilor la interfața electrod-soluție, puterea reducătoare sau oxidantă a electrodului de lucru fiind controlată de potențialul aplicat acestuia. De exemplu, atunci când potențialul electrodului devine mai negativ, electrodul devine reducător mai puternic (sursă de electroni), iar la potențiale mai pozitive acesta va favoriza oxidarea. Într-un experiment voltametric, potențialul este variat într-o anumită manieră sistematică, de exemplu, se aplică o rampă liniară de potențial sau un tren de impulsuri de potențial. Dacă o specie electroactivă (ion sau moleculă) este prezentă în soluția din celula electrochimică folosită, prin circuitul exterior va fi înregistrat un curent electric când potențialul aplicat electrodului devine suficient de negativ sau pozitiv pentru a fi electrolizată specie electroactivă (de ambele părți ale potențialului standard ε^0 pentru reacția redox a speciei).

Pentru sistemele controlate de legile termodinamicii, potențialul aplicat, ε, controlează concentrația speciilor electroactive Ox și Red la suprafața electrodului de lucru, conform ecuației lui Nernst:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{0.05916}{z} \log \frac{C_{Ox}}{C_{Red}} \qquad (2.37)$$

unde C_{Ox} și C_{Red} sunt concentrațiile formelor oxidate și reduse ale speciei electroactive (Ox și respectiv Red) și z este numărul de electroni transferați în reacția de electrod. La potențiale mai pozitive decât ε^0, forma oxidată este stabilă, în timp ce forma redusă tinde să sufere oxidare dacă se află în apropierea suprafeței electrodului. Curentul rezultat din modificarea stării de oxidare a speciei electroactive este denumit curent faradaic, deoarece se supune legilor electrolizei ale lui Faraday (conform acestor legi, sarcina electrică, deci numărul de coulombi implicați în reacția redox a unui mol de substanță este echivalentă cu 96485z C).

Curentul faradiac este o măsură directă a vitezei reacției redox care se produce la suprafața electrodului. Acesta depinde în special de doi factori: (1) viteza cu care speciile electroactive din interiorul soluției se

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

deplasează la suprafața electrodului (transportul de masă) și (2) viteza cu care are loc transferul electronilor de la electrod la speciile din soluție și invers (transportul de sarcină electrică).

O descriere completă a unui proces de electrod poate implica procese suplimentare asemenea proceselor superficiale și reacțiilor chimice competitive. Procesele cu viteza cea mai mică controlează mărimea intensității curentului. Termenii de reversibil, cvasireversibil și ireversibil sunt utilizați pentru a descrie asemenea control și depind deci de mărimea constantei de viteză heterogenă pentru procesul transferului de electroni comparat cu viteza medie a transferului de masă. De asemenea, o descriere completă a proceselor de electrod implică și cunoașterea cineticilor, termodinamicii și hidrodinamicii proceselor din soluție și de suprafață, cât și a principiilor electrochimice de bază.

Reprezentarea grafică a intensității curentului de electroliză în funcție de potențialul aplicat electrodului, deci a funcției i = f(ε), poartă denumirea de voltamogramă și reprezintă echivalentul electrochimic al spectrului obținut în spectroscopie. Intensitatea curentului în cazul tehnicilor voltametrice poate fi considerată ca semnalul de răspuns al sistemului electrochimic la unda de potențial aplicată sistemului ca semnal de excitare. În funcție de natura măsurării, se va obține un răspuns de forma unei curbe sigmoide cu platou (palier) sau a unei curbe cu maxim (pic). Forma exactă a răspunsului este guvernată de procesele implicate în reacția de electrod. Pentru reacțiile reversibile controlate de viteza transportului de masă, intensitatea curentului i este legată de fluxul de material la suprafața electrodului, conform ecuației:

$$i = zFAD_{Ox,Red}(\delta C_{Ox,Red}/\delta x)_{x=0,t} \qquad (2.38)$$

unde F este constanta lui Faraday, A este suprafața electrodului; $D_{Ox,Red}$ este coeficientul de difuzie al speciei electroactive, iar $(\delta C_{Ox,Red}/\delta x)_{x=0,t}$ este panta profilului concentrație-distanță în vecinătatea suprafeței electrodului.

Pentru un amestec de specii electroactive, voltamograma obținută reprezintă însumarea undelor sau picurilor pentru componentele individuale. În plus, pe lângă curentul faradaic, un curent de fond sau rezidual, nelegat de reacția redox de interes, traversează continuu celula electrochimică; acest curent limitează detectabilitatea și dictează modul de efectuare a măsurării voltametrice.

Prin interpretarea atentă a unei voltamograme, pot fi obținute informații importante (calitative și cantitative). Astfel, potențialul de semiundă $\varepsilon_{1/2}$ și potențialul de pic ε_p sunt legate de ε^0 pentru un cuplu

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

redox și uneori furnizează informații calitative. Intensitatea curentului faradaic limită este proporțională cu concentrația speciei electroactive,a cărei limită de detecție este determinată de mărimea relativă a intensității curentului faradaic în raport cu intensitatea curentului de fond. Cele mai avansate proceduri voltametrice conduc la reducerea contribuției curentului de fond în raport cu intensitatea curentului măsurat, aceasta conducând la coborârea limitei de detecție la nivel nanomolar și subnanomolar.

Polarografia reprezintă o branșă specială a voltametriei în cadrul căreia electrodul de lucru este electrodul picător de mercur, caz în care curba i = f(ε) poartă denumirea de polarogramă. Polarografia clasică sau polarografia în curent continuu, așa cum a elaborat-o inițiatorul său, Jaroslaw Heyrowsky, în anul 1922, este definită ca reprezentând studiul fenomenelor care au loc la suprafața unui electrod picător de mercur (electrod de formă sferică cu suprafață și volum variabil în timp) sub acțiunea unui potențial uniform variabil în soluții neagitate. În prezent, tehnicile polarografice utilizează o varietate de unde de potențial alternativ suprapus rampei uniform variabile aplicate electrodului de lucru (tehnici polarografice în curent alternativ sau tehnici polarografice moderne), devenind prin aceasta capabile să determine ușor concentrații la nivel micromolar.

Prin urmare, polarografia clasică implică aplicarea unui potențial uniform variabil crescător electrodului picător de mercur. Figura 12.a redă forma rampei potențial-timp. Curba i = f(ε) este de formă sigmoidă cu palier, conținând o serie de oscilații ale intensității curentului înregistrat care sunt rezultatul desprinderii continue a picăturilor de mercur (figura 12.b) când polarograma este rezultatul unui proces de reducere de tipul:

$$Ox + ze^- \Leftrightarrow Red, \qquad (2.39)$$

unde z reprezintă numărul de electroni cedați de către electrod fiecărei molecule de specie Ox; astfel, curentul rezultat este de natură catodică și specia redusă Red este formată la suprafața electrodului.

Când ecuația (2.39) descrie o reacție strict reversibilă și transferul de masă la electrodul de lucru este controlat de difuzie, z poate fi determinat din reprezentarea grafică a ecuației:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\frac{1}{2}} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{i_d - i}{i} \qquad (2.40)$$

care reprezintă ecuația undei catodice reversibile, unde ε este potențialul momentan aplicat electrodului de lucru, R este constanta universală a gazelor (8.31 J mol K^{-1}), F este constanta lui Faraday (96.845 C eg^{-1}), T

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

este temperatura absolută (K), i este intensitatea curentului într-un anumit punct al curbei i = f(ε) (instantaneu), i_d este intensitatea curentului limită de difuzie, iar $\varepsilon_{1/2}$ este potențialul corespunzător jumătății intensității curentului limită de difuzie ($i_d/2$), care este măsurat în maniera prezentata în figura 12b.

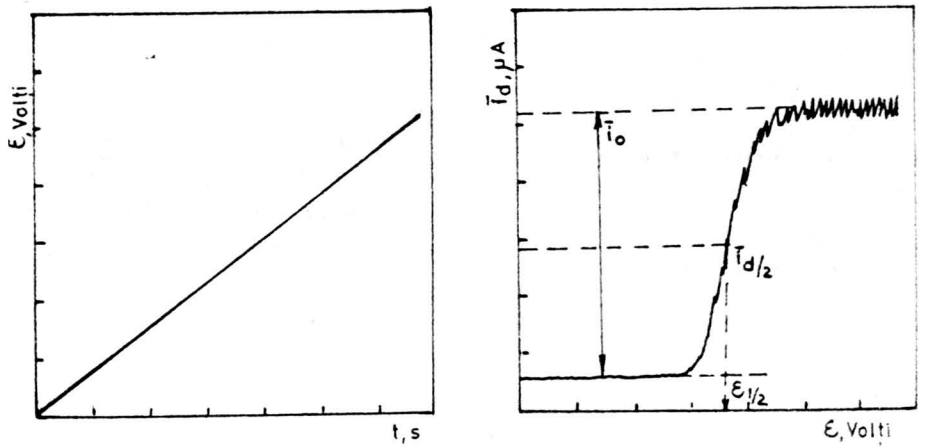


Figura 12. Forma undei de potențial continuu aplicată electrodului picător de mercur în polarografia clasică (a); răspunsul obținut în polarografia clasică (polarograma) (b).

Ecuația (2.40) este cunoscută sub denumirea de ecuația Heyrowsky-Ilkovic; la temperatura de 25°C aceasta devine:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\frac{1}{2}} + \frac{0.05916}{z} \log \frac{i_d - i}{i} \qquad (2.41)$$

Prin urmare, reprezentând grafic $\log[(i_d-i)/i]$ în funcție de ε se va obține o dreaptă cu panta 0,05916/z, volți/decadă conc., din care poate fi determinat z.

Reacțiile electrochimice la care participă moleculele organice, deci și cele de interes biologic, în mod obișnuit implică participarea protonilor; procesul de reducere este de tipul:

$$Ox + ze^- + mH^+ \Leftrightarrow Red, \qquad (2.42)$$

unde m este numărul de protoni care reacționează cu fiecare moleculă de Ox. Pentru un proces controlat de difuzie, care se produce la 25°C, este aplicabilă următoarea relație:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\varepsilon_{1/2} = \varepsilon^0_{1/2} - 0.05916pH, \quad (2.43)$$

unde: $\varepsilon^0_{1/2}$ este potențialul de semiundă la o valoare a pH = 0. Ecuația (2.43) arată că pentru o substanță organică care suferă o reducere implicând atât electroni cât și protoni, $\varepsilon_{1/2}$ devine mai negativ cu creșterea pH-ului. Astfel, o reprezentare a lui $\varepsilon_{1/2}$ în funcție de pH poate fi folosită la determinarea lui m, presupunând că z este cunoscut. În plus, valoarile lui $\varepsilon_{1/2}$ pot valorificate în scopuri calitative, dar o mare atenție trebuie să fie acordată pH-ului ca și altor condiții (tampon, tărie ionică), care trebuiesc cunoscute.

Utilizarea polarografiei în curent continuu în analiza cantitativă astăzi nu mai este de mare interes, dar principiile implicate sunt încă demne de menționat. Parametrul de interes pentru analiza cantitativă este curentul limită mediu de difuzie, i_d, descris de ecuația a III-a a lui Ilkovic:

$$i_d = 0.627zFD^{1/2}_{Ox}q^{2/3}\tau^{1/6}C^0_{Ox} \quad (2.44)$$

unde: i_d este curentul limită mediu de difuzie și este exprimat în μA; D_{Ox} este coeficientul de difuzie al speciei electroactive ($cm^2\ s^{-1}$); q este debitul capilarei ($mg\ s^{-1}$); τ este timpul de viață al picăturii de mercur, iar C^0_{Ox} este concentrația speciei electroactive în interiorul soluției. În practică, toți parametrii, cu excepția concentrației C^0_{Ox}, sunt menținuți constanți dacă se lucrează în condiții reproductibile, și contribuția acestora devine constantă, iar ecuația (2.44) devine:

$$i_d = k_{II}\, C_{Ox} \quad (2.45)$$

unde k_{II} este constanta lui Ilkovic.

Concentrațiile speciilor electroactive ce pot fi determinate prin polarografie în curent continuu nu pot coborâ sub $1\ 10^{-5}$ mol L^{-1} Caracteristicile de performanță și limitările polarografiei clasice au fost prezentate într-o serie de lucrări, iar speciile chimice, în special cele organice și de interes biologic ocupă un loc deosebit.

Importanța deosebită a metodelor de măsurare în curent alternativ utilizate în electrochimie (măsurări de impedanță și admitanță în cele mai diverse scopuri, măsurări de constante dielectrice, titrări în radiofrec-vență, etc.) s-a manifestat de asemenea și în dezvoltarea modernă a polarografiei. Strict vorbind, ar fi normal ca toate procesele care presupun utilizarea unei tensiuni care variază periodic în timp să fie incluse în această categorie. Totuși, pentru simplificare vor fi considerate "tehnici polarografice în curent alternativ" numai acele tehnici în care o tensiune alternativă de mică amplitudine (<50 mV) și de frecvență joasă (<250 Hz), este suprapusă unei tensiuni uniform variabile de polarizare aplicată electrodului picător de mercur. Tensiunea alternativă aplicată poate fi de diferite forme:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

sinusoidală, pătratică, pătratică redusă, în dinți de fierăstrău, triunghiulară, etc. Sub acțiunea semnalului de intrare alternativ, răspunsul sistemului electrochimic va fi un semnal complex, acesta fiind intensitatea curentului sumă, i_S, cu componente faradaice și nefaradaice (capacitive), respectiv, continue și alternative. În cazul cel mai general:

$$i_S = i_{f=} + i_{f\approx} + i_{c=} + i_{c\approx} \qquad (2.46)$$

În această relație indicele f semnifică curentul fartadaic, c, curentul capacitiv, =, componenta continuă iar ≈, componenta alternativă. De obicei, obiectivul principal al investigațiilor este procesul faradaic (în cele mai multe cazuri componenta alternativă), acționându-se în sensul eliminării contribuției curentului capacitiv.

Exemplul 43. O probă cu masa m = 0,5650 g dintr-un mineral conținând titan, a fost dizolvată și după tratarea corespunzătoare a soluției obținute, aceasta a fost diluată cu apă diastilată la un volum V = 200 mL. Când s-a înregistrat polarograma pentru 10 mL din soluția Ti^{4+}, curentul limită de difuziune a fost găsit a avea valoarea i = 5,50 μA. După adăugarea a 0,25 mL dintr-o soluție de $TiCl_4$ având concentrația C_S = 3,5 10^{-5} g/mL, valoarea curentului limită de difuzie crește la valoarea i'= 6,35 μA. Să se determine procentul de TiO_2 din mineral (A_{Ti} = 47,9).

Rezolvare:

$i_{d,x} = k_{II} \cdot C_x$;

$i_{d,(x+s)} = k_{II} \cdot C_{x+s}$

$$\frac{i_{d,x}}{i_{d,(x+s)}} = \frac{C_x}{C_{x+s}}$$

$$C_{x+s} = C_x \cdot \frac{V'}{V'+\Delta V} + \frac{C_s \cdot \Delta V}{V'+\Delta V} = \frac{C_x \cdot 10}{10.25} + \frac{0.25 \cdot 3.5 \cdot 10^{-5}}{10.25} =$$

$$= 0.9756 C_x + 0.08536 \cdot 10^{-5}$$

$$\frac{5.5 \cdot 10^{-6}}{6.35 \cdot 10^{-6}} = \frac{C_x}{0.9756 C_x + 0.08536 \cdot 10^{-5}}$$

$$\Rightarrow C_x = 0.47696 \cdot 10^{-5}\, g/mL$$

$$m_{Ti^{4+}} = 200 \cdot C_x = 9.5392 \cdot 10^{-4}\, g$$

$$m_{TiO_2} = \frac{79.9 \cdot 9.5392 \cdot 10^{-4}}{47.9} = 1.59119 \cdot 10^{-3}\, g$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$m = 0.5650$ g proba.....$1.59119 \cdot 10^{-3}$ g TiO_2

100 g proba.....x

$$\Rightarrow x = \frac{100 \cdot 1.59119 \cdot 10^{-3}}{0.5660} = 0.2816\% TiO_2$$

Exemplul 44. O probă de apă uzată cu volumul V = 50 mL, conținând fenol, a fost diluată la V' = 250 mL și analizată pe cale polarografică. Înălțimea undei fenolului la o sensibilitate a polarografului de 1/10 a fost găsită ca fiind h_x = 24,5 mm. Să se determine concentrația fenolului în apa uzată, exprimată în mg/L, dacă la înregistrarea polarogramei unei soluții standard de fenol conținând 25,6 mg fenol în 250 mL, înălțimea undei a fost găsită ca fiind h_s = 38,5 mm, la o sensibilitate a aparatului de 1/100.

Rezolvare:

$i_{d,et} = k_{II} C_{et} \cong h_{et}$

$i_{d,x} = k_{II} C_x \cong h_x$

Considerând că ambele probe au fost supuse acelorași condiții de lucru în vederea obținerii polarogramelor pentru proba necunoscută (x) și pentru proba etalon (et), rezultă că $k_{II,et} = k_{II,x}$, și împărțind membru cu membru expresiile celor doi curenți limită de difuzie, rezultă:

$$\frac{i_{d,et}}{i_{d,x}} = \frac{k_{II} \cdot C_{et}}{k_{II} \cdot C_x} = \frac{h_{et}}{h_x} \Rightarrow C_x = \frac{h_x \cdot C_{et}}{h_{et}} \cdot \frac{10}{100}$$

$$C_{et} = \frac{25.6 \cdot 10^{-3}}{250} = 1.024 \cdot 10^{-4}\, g/mL$$

$$C_x = \frac{1.024 \cdot 10^{-4} \cdot 24.5}{38.5 \cdot 10} = 0.6516 \cdot 10^{-5}\, g/mL$$

$$C' = C_x \cdot d = 0.6516 \cdot 10^{-5} \cdot 5 = 3.2585 \cdot 10^{-5}\, g/mL \text{ fenol}$$

Exemplul 45. Următoarele date experimentale au fost obținute la reducerea ionului M^+ pe electrodul picător de mercur la 18°C (potențialul operat electrodului de lucru a fost corectat de căderea de tensiune pe celulă, iR, iar curenții polarografici măsurați au fost corectați de curentul rezidual). Să se calculeze variația energiei libere molare ΔG pentru procesul:

$M^+ + e^- + Hg \rightarrow M(Hg)$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

i_d, μA	5	15	25	35	45	50	50
$\varepsilon_{apl.}$, V	0.465	0.499	0.520	0.541	0.575	0.700	1.000

La 18°C (RT/F)lnx = 0,058log x, F = 96500 C. Potențialul electrodului de referință este +0,2470V față de ENH.

Rezolvare:

Ecuația undei polarografice pentru un proces de electrod reversibil la 18°C este:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\frac{1}{2}} + \frac{0.05916}{z} \log \frac{i_d - i}{i}$$

unde ε este potențialul aplicat, i este intensitatea curentului polarografic dintr-un anumit punct de pe polarogramă (minus curentul rezidual), i_d este curentul limită mediu de difuziune, $\varepsilon_{1/2}$ este potențialul de semi-undă, iar z este numărul de electroni implicați în reacția de electrod. Din această ecuație rezultă că atunci când log[(id - i)/i] este reprezentat în funcție de potențialul aplicat ε, trebuie să se obțină o linie dreaptă cu panta 0,058/z, care intersectează axa potențialelor aplicate în punctul care indică potențialul de semi-undă $\varepsilon_{1/2}$, al sistemului.

Figura alăturată prezintă tocmai o asemenea reprezentare grafică a log[(i_d - i)/i] la o serie de potențiale aplicate preluate din datele experimentale prezentate în enunț (i_d = 50 μA).

ε_{apl}, V	0,465	0,499	0,520	0,541	0,575
log[(id - i)/i]	0,9542	0,3680	0,0000	-0,3679	-0,9543

Cercetând curba obținută rezultă că potențialul de semi-undă are valoarea $\varepsilon_{1/2}$ = 0,5200V față de electrodul de referință considerat, sau (-0.520 + 0,247) = -0,273 față de ENH. Astfel pentru procesul:

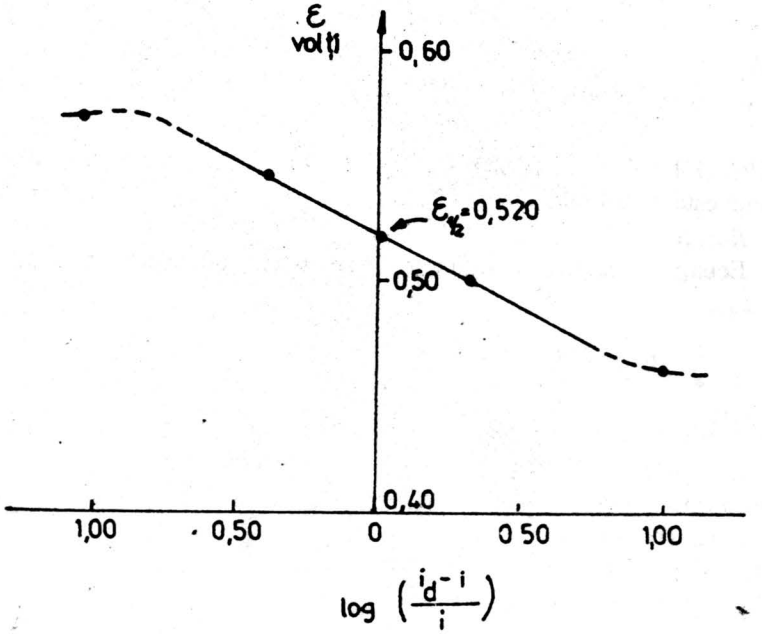
$M^+ + e^- + Hg \rightarrow M(Hg)$ $\qquad \varepsilon^0 = \varepsilon_{1/2} = -0,273V$

Variația energiei libere molare ΔG^o pentru proces este dată de relația:

$\Delta G^0 = -zF\varepsilon^0 = 96500\ 0,273\ 1$

$\Delta G^0 = 26,34$ kJ/mol

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro



Exemplul 46. O probă cu volumul V_x = 25 mL ce conține Ni(II) dă o undă polarografică cu înalțimea de 2,36 μA (corectată de curentul rezidual) într-o analiză polarografică. Când ΔV = 0,5 mL soluție conținând 28,7 mM Ni^{2+} au fost adăugați la soluția inițială înălțimea undei polarografice a crescut la 3,79μA. Să se calculeze concentrația Ni^{2+} necunoscută din soluția inițială.

Rezolvare:

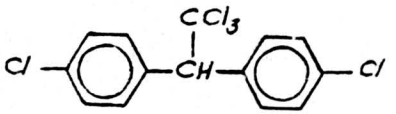
$$i_{d,x} = kC_x; \quad i_{d(x+s)} = kC_x \frac{V_x}{V_x + \Delta V_s} + kC_s \frac{\Delta V_s}{V_x + \Delta V_s}$$

Impărtind cele două ecuatii membru cu membru, se obtine:

$$C_x = \frac{C_s \Delta V}{\frac{i_{d(x+s)}}{i_{d,x}}(V_x + \Delta V_s) - V_x} = \frac{(2.87mM)(0.500mL)}{\frac{3.79\mu A}{2.36\mu A}(25.0 + 0.50) - 25.0} = 0.900mM$$

Exemplul 47. Cloroformul și pesticidul DDT într-un mediu conținând $(CH_3)_4NBr$ 0.05 M într-un amestec dioxan apă 3:1 (vol/vol), prezintă următoarele potențiale de semi-undă:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro



cloroform DDT

$\varepsilon_{1/2} = -1{,}600V$ $\varepsilon_{1/2} = -0{,}800V$

Presupunând că o polarogramă a unui amestec conținând 0,500 mM cloform și 0,800 mM DDT prezintă următoarele înălțimi relative:

$$\frac{\text{inaltimea undei } CHCl_3}{\text{inaltimea undei DDT}} = 1.53 \text{ când } \frac{[CHCl_3]}{[DDT]} = \frac{0.500}{0.800} = 0.625$$

Folosind cloroform ca standard intern pentru analiza DDT, o concentrație cunoscută de cloroform este adăugată la o soluție necunoscută de DDT. Presupunând că atunci când concentrația standardului intern este 0.462 mM, raportul înălțimilor undelor are valoarea:

$$\frac{\text{inaltimea undei } CHCl_3}{\text{inaltimea undei DDT}} = 1.11 \text{ când } \frac{[CHCl_3]}{[DDT]} = \frac{0.462}{necunocuta} = x$$

Să se calculeze concentrația DDT necunoscută.

Rezolvare:

Date fiind rapoartele din enunțul problemei se poate scrie că :

$$\frac{\text{concentratia relativa in sol. necunoscuta}}{\text{concentratia relativa in sol. cunoscuta}} = \frac{\text{inaltimea undei pt. sol. necunoscuta}}{\text{inaltimea undei pt. sol. cunoscuta}}$$

$$\frac{x}{0.625} = \frac{1.11}{1.53} \Rightarrow x = 0.453 = \frac{[CHCl_3]}{[DDT]}$$

$$[DDT] = \frac{[CHCl_3]}{x} = \frac{0.462}{0.453} = 1.02mM$$

2.9 Probleme

211. Coeficienții de difuzie pentru ioni metalici bivalenți M^{2+} sunt de obicei în jur de 6 10^{-6} cm^2/sec. Capilarele utilizate pentru realizarea EPM au, de obicei q = 2 mg s^{-1} la înălțimi ale coloanei de mercur care furnizează valori t = 5 s. Să se calculeze un curent limită de difuzie tipic pentru reducerea a 10^{-3} M soluție M^{2+}.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

212. O polarogramă în curent continuu a unui compus organic are un curent limită de difuzie i_d = 5,00 μA. Din porțiunea ascendentă a undei s-au obținut următoarele date:

ε, V	i, μA
-0,475	0,62
-0,490	1,57
-0,510	3,43
-0,525	4,38

213. Trebuie determinat pe cale polarografică: a) formaldehidă și acetaldehida în 50 probe de vin pe zi; b) 2.4,6-trinitrotoluenul în probe dintr-o pudră albă care ar putea fi material pentru fabricarea bombelor- trei până la cinci pe lună; c) conținutul de cupru dintr-o vază rară Etruscană; d) un compus cetonic toxic dintr-un antibiotic, analiza fiind efectuată într-un laborator de control al calității dintr-o linie de producție a unei companii farmaceutice. În ce caz și de ce s-ar utiliza metoda adaosurilor standard și când s-ar utiliza o curbă de calibrare pentru evaluarea curbelor intensitate-potențial.

214. Constanta curentului de difuziune, K_d, este utilizată la corectarea curenților polarografici de difuzie pentru diferențe în carcateristicile capilarei. Pentru curenții medii:

$$K_d = \frac{i_d}{C \cdot q^{2/3} \cdot t^{1/6}} = 607 \cdot n \cdot D^{1/2}$$

Pentru o substanță electroactivă dată, în anumite condiții experimentale (temperatură, electrolit suport, potențialul EPM, etc), K_d trebuie să fie independentă de caracteristicile capilarei și să fie reproductibilă în diferite laboratoare sau în același laborator cu capilare diferite. O soluție de Cd^{2+} 0.5 mM a dat o undă de reducere de 2 electroni la -0,640V în HCl 1 M, cu un curent limită mediu i_d = 3,96 μA; caracteristicile capilarei au fost: q = 2,50 mg s^{-1}, t= 3,02 s. Se cere: a) să se calculeze K_d pentru Cd^{2+}; b) să se calculeze coeficientul de difuzie pentru Cd^{2+} în HCl 1 M.

215. O valoare tipică pentru debitul de mercur, q, al unui EPM este 2,5 mg s^{-1} și un timp de picurare de 3,0 sec. Care este aria maximă a suprafeței picăturii de mercur în aceste condiții?

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

216. În studiul mecanismelor de reducere al compușilor organici un parametru important este numărul de electroni transferați per moleculă. O estimare a acestui parametru se poate realiza considerând o anumită valoare a coeficientului de difuzie. Pentru o anumită cetonă se dorește să se stabilească dacă z este 1 sau 2. O soluție milimolară a acesteia dă un curent limită de difuzie de 6.8 μA la un EPM cu q = 2 mg s^{-1} la t = 6 sec. O valoare rezonabilă pentru coeficientul de difuzie este 5 10^{-6} cm^2/sec. Care este valoarea lui z?

217. Potențialul de semi-undă pentru reducerea de $2e^-$ a unui ion metalic dat, la amalgam în $NaClO_4$ (un electrolit necomplexant) a fost $\varepsilon_{1/2}$ = -0,740V. În prezența unui ligand L la concentrația 0,2 M, potențialul de semi-undă a fost deplasat la -0,930V. Presupunând că ambele polarograme sunt reversibile și că raportul metal/ligand al complexului este 1, să se calculeze constanta de formare K_f pentru complex.

218. Pe o undă polarografică reversibilă, înregistrată la 25°C, au fost efectuate următoarele măsurători:

ε,V față de ESC	i_d, μA
-0,395	0,480
-0,406	0,970
-0,415	1,460
-0,422	1,940
-0,431	2,430
-0,445	2,920

și i_d = 3,24 μA. Procesul poate fi scris sub forma:

$$Ox + ze^- \Leftrightarrow Red$$

Să se calculeze: a) numărul de electroni z implicați în reacția de electrod; b) potențialul formal (față de ENH) al cuplului implicat în reacția de electrod, presupunând $D_{Ox} = D_{Red}$.

219. Următoarele măsurări au fost făcute la 25°C pe polarograma reversibilă obținută pentru reducerea unui ion complex metalic la metal amalgamat:

Concentrația ligandului Sare NaX (M)	$\varepsilon_{1/2}$, volți față de ESC
0,10	-0,448
0,50	-0,551
1,00	-0,556

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

a) să se calculeze numărul de liganzi X^- asociați cu ionul M^{2+} în complex ($z = 2$);

b) să se calculeze constanta de instabilitate a complexului, dacă $\varepsilon_{1/2}$ pentru reducerea reversibilă a ionului metalic simplu este 0,081V față de ESC. Se presupune că valorile lui D pentru ionul complex și ionul simplu sunt egale și că toți coeficienții de activitate sunt egali cu unitatea.

220. Datele de mai jos au fost obținute pentru o serie de soluții standard ale Zn^{2+}:

$[Zn^{2+}]$ M	i_d μA
0,00	2,60
$0,20\ 10^{-3}$	6,70
$0,40\ 10^{-3}$	12,90
$0,80\ 10^{-3}$	16,80
$1,00\ 10^{-3}$	20,50
$1,20\ 10^{-3}$	24,60

Care este cocentrația unei soluții de zinc analizate, dacă intensitatea curentului limită de difuzie este 10,20 μA.

221. Polarograma unei soluții de cloramfenicol dă o valoare pentru curentul limită de difuzie i_d = 40,3 μA. În soluția originală se adaugă 5,00 mL de soluție standard de cloramfenicol (25 mg/mL), iar polarograma obținută pentru noua soluție curentul limită de difuzie are intensitatea i_d = 65,2 μA. Care este concentrația soluției analizate?

222. O soluție de clorhidrat de tiamină cu volumul V = 100 mL este tamponată și diluată la1000 mL cu o soluție tampon având pH-ul egal cu 11,50. Să se determine conținutul total de tiamină (în grame) din probă folosind datele de mai jos:

Clorhidrat de tiamină(mg/mL)	i_d, μA
0,40	32,00
0,60	49,20
0,90	75,00
1,20	95,80
1,60	130,0
Proba necunoscută (după diluare)	63,20

223. Datele polarografice obținute pentru reducerea Al(III) în acetat de sodiu; la pH = 4,70, sunt prezentate mai jos:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$[Al^{3+}]$ mM	i_d (corectat de curentul rezidual), μA
0,00925	0,115
0,01850	0,216
0,03700	0,445
0,05500	0,650
0,07400	0,842
0,11100	1,340
0,14800	1,770
0,18500	2,160
0,22200	2,590
0,25900	3,120

Să se construiască curba de etalonare și să se determine dreapta cea mai probabilă prin metoda celor mai mici pătrate. Să se calculeze deviația standard pentru panta acestei drepte și intersecția cu axa ordonatelor. Dacă o soluție necunoscută dă un curent limită de difuzie cu intensitatea i_d = 0,904 μA, să se calculeze concentrația Al(III) și să se determine incertitudinea în determinarea concentrației.

224. Intensitățile curenților limită de difuzie prezentate mai jos, au fost măsurate la ε = -0,600V pentru Cu^{2+} în tampon amoniacal (NH_4Cl 2 M - NH_3 2 M).

Cu(II), mM	i_d, μA
0,0393	0,256
0,0780	0,520
0,1585	1,058
0,4890	3,060
0,9900	6,370
1,9700	1,.000
3,8300	25,000
8,4300	55,800

Utilizând metoda celor mai mici pătrate, să se determine molaritatea și incertitudinea în aprecierea molarității într-o soluție necunoscută, care dă un curent limită de difuzie i_d = 15,6 μA.

225. Polarograma puls-diferențială obținută pentru 3 mL soluție conținând antibioticul tetraciclină în mediu de acetat 0.1 M, la pH =4.00, prezintă un curent maxim cu intensitatea 152 nA, și un potențial de semi-undă de -1,050V față de ESC. Adăugând 0,50mL soluție de tetraciclină ce conține

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

2,65 ppm, intensitatea curentului polarografic crește la 206 nA. Să se calculeze concentrația exprimată în ppm a tetraciclinei în soluția inițială.

226. Analiza Ni^{2+} la nivel de nanograme este potrivită utilizând polarograma puls-diferențială. Adăugând dimetilglioximă unei soluții tampon citrat de amoniu crește răspunsul Ni^{2+} cu un factor egal cu 15. Unele date reprezentative sunt prezentate mai jos:

$[Ni^{2+}]$, ppb	i_p, μA
19,1	0,095
38,2	0,173
57,2	0,258
76,1	0,346
95,0	0,429
114	0,500
132	0,581
151	0,650
170	0,721

Să se construiască curba de etalonare din aceste date și să se arate care va fi valoarea intensității curentului de pic, dacă 54 μL soluție conținând 10 ppm Ni^{2+} este adăugată la 5 mL tampon pentru analiza polarografică.

227. Datele polarografice pentru reacția:

$$HPbO_2^- + H_2O + Hg \Leftrightarrow Pb(Hg) + 3HO^-$$

sunt prezentate mai jos:

$\varepsilon_{1/2}$, V față de ESC	$[HO^-]$ (M, HO^- liber)
-0,603	0,011
-0,649	0,038
-0,666	0,060
-0,681	0,099
-0,708	0,201
-0,734	0,448
-0,747	0,702
-0,755	1,090

Speciile $HPbO_2^-$ pot fi tratate ca $Pb(HO)_3^-$, în virtutea echilibrului:

$$Pb(OH)_3^- \Leftrightarrow HPbO_2^- + H_2O$$

Pe baza datelor de mai sus, și considerând p = 3, să se calculeze valoarea β_3 pentru complexul $Pb(OH)_3$. Valoarea lui $\varepsilon_{1/2}$ pentru Pb^{2+} liber este -0,410V. Acesta este potențialul de semi-undă pentru reacția:

$$Pb^{2+} + 2e^- \Leftrightarrow Pb(Hg)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

228. O soluție de clorhidrat de tiamină este tamponată și diluată la 100 mL cu o soluție tampon având pH-ul 11,50. Să se determine conținutul de tiamină, exprimat în grame, din proba inițială, folosind datele experimentale de mai jos:

Clorhidrat de tiamină mg/mL	i_d, μA
0,40	32,0
0,60	49,2
0,90	75,0
1,20	95,8
1,60	130
Probă necunoscută (după diluare)	63,2

2.10 Coulometria

Coulometria este o tehnică electrochimică care se bazează pe măsurarea cantității de electricitate necesară decurgerii cantitative a unei reacții electrochimice, deci pe electroliza totală. În acest sens, în ultimă instanță, pot fi delimitate trei proceduri bazate pe electroliza totală și anume: coulometria la curent constant (i = const); coulometria la potențial constant (ε = const) și electrogravimetria. Deosebirea acestor tehnici de tehnicile voltametrice constă nu numai în faptul că ele necesită reacția completă a substanței/substanțelor la suprafața electrodului de lucru, dar necesită curenți mult mai intenși. Ele sunt capabile de o precizie foarte bună, dar sunt limitate datorită reacțiilor impuse procesului de electroliză.

Coulometria nu este o metodă directă care să poată indica calitativ sau cantitativ analitul. Bazându-se însă pe legătura strânsă pe care o are cu electroliza și folosind legea lui Faraday referitor la cantitatea de sarcină electrică Q utilizată pentru a electroliza (transferată pe cale electrochimică) masa de substanță m, se poate scrie expresia:

$$m = \frac{Q \cdot M}{z \cdot F \cdot D} \qquad (2.47)$$

unde M este masa molară a speciei electrolizate; z este numărul de electroni implicați în reacția de lectrod; F este constanta lui Faraday, D este coeficientul de difuzie al speciei electrolizate.

Legea lui Faraday referitoare la desfășurarea procesului de electroliză arată că sarcina electrică care traversează celula electrochimică este

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

proporțională cu cantitatea de specie chimică care se transformă la suprafața electrodului de lucru. Matematic aceasta se poate exprima prin:

$$Q = F \text{ (nr de echivalenți)} \qquad (2.48)$$

Intensitatea curentului de electroliză la un moment dat reprezintă viteza de variație a sarcinii electrice în timp, adică:

$$i = dQ/dt \qquad (2.49)$$

În termeni chimici, intensitatea curentului care traversează celula electrochimică prin interfața electrodului de lucru poate fi scrisă:

$$i = \pm z \cdot F \frac{dN}{dt} \qquad (2.50)$$

Sarcina totală care traversează celula va fi obținută prin integrarea ecuației (2.49).

Substituind ecuația (2.51) în (2.48) și rearanjând, pot fi obținute o serie de expresii echivalente care descriu cantitatea de material electroactiv ce poate fi determinat:

$$\text{nr.eq.gr.} = \frac{1}{F}\int_0^t i_t dt$$

$$\text{nr. moli} = \frac{1}{zF}\int_0^t i_t dt \qquad (2.52 - 2.54)$$

$$\text{nr.grame} = \frac{M}{zF}\int_0^t i_t dt$$

Producând o reacție de reducere sau de oxidare a unei specii electroactive până la epuizarea acesteia în soluția de analizat, fie la potențial controlat, fie la intensitate controlată, cantitatea de electricitate consumată permite determinarea cantitativă a acestei specii. În acest sens, există două posibilități de aplicare a tehnicii coulometrice: (1) coulometria directă, când este folosită cantitatea Q de electricitate necesară pentru reducerea sau oxidarea speciei electroactive de analizat; (2) coulometria indirectă sau titrarea coulometrică, când cantitatea Q de electricitate este folosită pentru a prepara direct în soluție, prin oxidare sau reducere, reactivul de titrare care va reduce sau va oxida specia analizată.

Exemplul 48. O soluție de zinc este electrolizată timp de 30 secunde utilizând un curent cu o intensitate de 1,00 mA. Să se calculeze masa Zn depus pe electrod pentru următoarea reacție electrochimică:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$

(se presupune că randamentul curentului este de 100%), masa echivalentă a zincului fiind 65,38/2.

Rezolvare:

Numărul de Coulombi trecuți prin soluție este:

$Q = i\,t = 1.0\ 10^{-3}\ 30$

iar masa de zinc depus va fi:

$m = k\,i\,t = (65,38/2)1\ 10^{-3}\ 30 = 1.02\ 10^{-5}$ g

Exemplul 49. O soluție cu volumul de 2,00 mL conținând 0,6113 mg ciclohexan/mL este titrată coulometric. Dacă coulometrul operează la curent constant cu intensitatea de 4,825 mA, cât de mare va fi timpul necesar pentru titrarea completă?

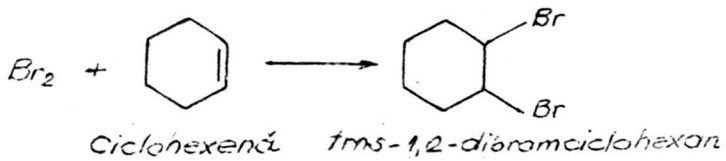
Rezolvare:

Cantitatea de ciclohexan este:

$$\frac{(2.00mL)(0.6113mg)}{(82.146mg/mmol)} = 0.01488mmol$$

În reacțiile:

$2Br^- \rightarrow Br_2 + 2e^-$



fiecare mol de ciclohexan necesită un mol de Br_2, iar doi moli de electroni vor parcurge circuitul. Pentru 0,01488 mmol ciclohexan care reacționează sunt necesari 0,02976 mmol electroni:

$$\text{Din nr. moli } e^- = \frac{I \cdot t}{F}, \text{ rezulta ca } t = \frac{(\text{nr. moli } e^-)F}{I} =$$

$$= \frac{(0.02976 \cdot 10^{-3} mol)(96450C/mol)}{(4.825 \cdot 10^{-3} C/s)} = 595.1s$$

Prin urmare vor fi necesare 10 minute pentru reacția completă dacă curentul este constant.

Coulometria nerealizând decât transformarea speciei electroactive (oxidant sau reducător) în conjugatul său, ea trebuie cuplată totdeauna cu o

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

metodă capabilă să indice sfârșitul acestei transformări. Metoda de indicare a punctului de echivalență, deci a sfârșitului transformării electrochimice, poate fi potențiometrică, amperometrică, colorimetrică, calorimetrică, etc...

În cazul în care conjugatul speciei electroactive care se formează este în stare solidă și se depune aderent pe un electrod fix (de exemplu, din platină) într-o formă stabilă, determinarea cantității speciei analizate se poate face prin cântărirea electrodului înainte și după electroliză. În acest sens metoda de analiză astfel realizată este denumită metoda electrogravimetrică.

2.11. Probleme

229. Cât trebuie să fie timpul necesar titrării a 0,15 g metantiol, CH_3SH, în soluție alcalină, utilizând ionul bromură generat electrolitic cu ajutorul unui curent electric constant cu intensitatea de 100 mA? Se știe că un mol de bromură oxidează doi moli de metantiol.

230. Un cronometru cu precizia de ± 0,1 s este utilizat în titrări coulometrice la intensitate constantă. Probe de ordinul a 10^{-4} echivalenți trebuiesc electrolizate. Cât trebuie să fie intensitatea curentului maxim care poate fi utilizat, dacă incertitudinea în determinarea probei nu trebuie să fie mai mare decât ± 0,1%?

231. Pentru titrările de rutină cu ajutorul unui coulometru la curent constant sunt adecvate intensități ale curentului de 1 până la 10 mA scala. Este utilizat în acest sens un cronometru cu o precizie de 0,1 s cu citirea direct în miniechivalenți sau microechivalenți electrolizați. Pentru doi curenți utilizați, cât de mare terbuie să fie scala de timp la intervale corespunzătoare de 20 și 100 s?

232. Ionii ce reacționează cu Ag^+ pot fi determinați electrogravimetric prin depunere pe un elctrod de Ag, conform reacției:

$$Ag_{(s)} + X^- \rightarrow AgX_{(s)} + e^-$$

a) care trebuie să fie masă finală a anodului de Ag utilizat pentru a electroliza 75 mL de soluție 0,0238 M KSCN dacă masa inițială a anodului este 12,463 g?

b) la ce potențial (față de ESC drept catod) 0,01 M Br^- vor fi depozitați ca $AgBr_{(s)}$?

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

c) teoretic este posibil să se separe 99,99% 0.1 M KBr prin electroliza la un anod cu potențial constant?

233. O celulă coulometrică conține un catod de Pt și un anod de Ag imersați într-o soluție de KBr la pH = 6,00. Se adaugă soluției din celulă un volum de 20 mL dintr-un acid tare. Este impus un curent de 15.0 mA și după 320 sec pH-ul soluției este din nou 6,00.
a) care este normalitatea acidului?
b) care este masa produsului format la anodul de Ag?
c) care este masa și volumul (adus în condiții normale) ale gazului format la catod?

234. Fierul dintr-o probă a fost transformat în Fe^{3+} și titrat coulometric cu ioni Ti^{3+} electrogenerați. În acest sens s-a utilizat un curent de 1,576 mA, iar timpul necesar atingerii echivalenței a fost de 123 secunde. Să se calculeze procentul de fier din proba considerată.

235. O probă de aer poluat cu SO_2, este trecută printr-o celulă coulometrică în flux care menține automat o concentrație mică de I_2 prin electrogenerarea sa din soluție acidă de KI. SO_2 este oxidat la SO_3 de către I_2. Dacă viteza de curgere a fluxului de aer este de 5,00 L min^{-1}, iar coulometrul furnizează o valoare medie a intensității curentului de 1.40 mA pentru a menține concentrația de I_2 timp de 10 minute. Care este concentrația de SO_2, exprimată în ppm. Densitatea aerului poate fi considarată ca fiind 1,2 g L^{-1}.

236. O probă proteică a fost analizată prin dezagregare cu H_2SO_4 pentru a transforma azotul proteic în sulfat de amoniu (dezagregare Kjeldhal). Proba tratată este diluată la 100 mL și o probă alicotă cu volumul de 1,00 mL este adusă la pH = 8,60 și amoniacul produs este titrat coulometric cu hipobromit electrogenerat, conform reacțiilor:

$$Br^- + 2HO^- \rightarrow OBr^- + H_2O + 2e^-$$
$$2NH_3 + 3OBr^- \rightarrow N_2 + 3Br^- + 3H_2O$$

Titrarea este efectuată la un curent de 10 mA, iar echivalența apare la 159,2 secunde. Câte mg de azot au existat în probă?

237. O probă necunoscută cu masa m = 0,326 g,conținând lactat de plumb, $Pb(CH_3CHOHCO_2)_2$, plus un material inert ,a fost supusă electrolizei în vederea obținerii a 0,1111 g PbO_2. Unde a fost depus PbO_2, la anod sau la

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

catod? Să se determine concentrația procentuală a probei în lactat de plumb (procente de masă).

238. O soluție de Sn^{2+} a fost electrolizată în vederea reducerii Sn^{2+} la $Sn_{(s)}$. Să se calculeze potențialul catodului, față de ESH, necesar reducerii Sn^{2+} aflat la o concentrație de 1 10^{-8} M, dacă nu se produce o polarizare de concentrație. Cum va fi potențialul, mai pozitiv sau mai negativ dacă se produce polarizarea concentrației?

239. H_2S în soluție apoasă poate fi analizat prin titrare cu generarea coulometrică a I_2, conform reacției:

$$H_2S + I_2 \rightarrow S_{(s)} + 2H^+ + 2I^-$$

La 50 mL probă s-au adăugat 4.00 g KI. Electroliza a durat 812 s la un curent constant cu intensitatea de 52,6 mA. Să se calculeze H_2S (μg/mL) în probă.

240. Ce potențial de echilibru (față de ESH) trebuie asigurat electrodului pentru a reduce 99,99% din Cd(II) aflat într-o soluție conținând 0,1 M în amoniac 1,00 M? Se vor considera reacțiile:

$$Cd^{2+} + 4NH_3 \Leftrightarrow Cd(NH_3)_4^{2+} \qquad \beta_4 = 3\ 10^6$$

$$Cd^{2+} + 2e^- \Leftrightarrow Cd_{(s)} \qquad \varepsilon^0 = -0.702V.$$

241. Ti^{3+} este generat într-o soluție de $HClO_4$ prin reducerea coulometrică a azobenzenului, conform ecuației:

$$TiO^{2+} + 2H^+ + e^- \Leftrightarrow Ti^{3+} + H_2O \qquad \varepsilon^0 = 0,100V$$

$$4Ti^{3+} + C_6H_5N{=}NC_6H_5 + 4H_2O \rightarrow 2C_6H_5NH_2 + 4TiO^{2+} + 4H^+$$

azobenzen

La contraelectrod, apa este oxidată și O_2 este eliberat la o presiune de 0,20 atm. Ambii electrozi sunt confecționați din plăcuțe de Pt și fiecare are aria totală a suprafeței de 1,00 cm^2. Viteza reducerii azobenzenului este de 25,9 mmol/s și rezistența soluției între electrozii generatori este de 52,4 Ω.

a) să se calculeze densitatea de curent (A/m^2) la suprafața electrodului (supratensiunea pentru eliberarea O_2 este de: 0,3980V la 10 A/m^2; 0,5210V la 100A/m^2; 0,6380V la 1000 A/m^2 și 0,7660V la 10.000 A/m^2).

b) să se calculeze potențialul de echilibru al catodului (față de ESH), presupunând că $[TiO^{2+}]_{supraf} = [TiO_2]_{int.sol.} = 0.050$ M și $[Ti^{3+}]_{supraf} =$ 0,01 M.

c) să se calculeze potențialul de cehilibru (față de ESH) al anodului;

d) care trebuie să fie tensiunea totală aplicată (diferența de potențial)?

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

242. Care este masa depozitată de către 4.251 coulombi, pentru fiecare dintre următorii ioni? a) Cu din Cu(II); b) Cd din Cd(II); c) Ag din Ag(I); d) iod pe un anod de argint.

243. Cantitatea de clor dintr-o probă de lichid cerebro-spinal se determină prin titrare cu argint(I) electrogenerat. Care este concentrația de clor din probă, exprimată în mEchiv./L, dacă 0,20 mL de probă au fost titrați până la punctul de echivalență cu 2,16 mg de argint.

245. În cantitatea de urină eliminată de o persoană normală într-o perioadă de timp de 24 ore, se află 75 - 200 mEchiv .de Cl^-. Presupunând că volumul de urină eliminat în această perioadă a fost de 1,564 L, din care s-a titrat o probă de 0,20 mL, să se calculeze cantitățile maxime și minime de argint, exprimate în grame, în cazul utilizării unui cloridometru Cotlove.

246. Ionii care reacționează cu Ag^+ pot fi determinați electrogravimetric prin depozitarea pe un anod de argint, conform reacției:

$$Ag_{(s)} + X^- \rightarrow AgX_{(s)} + e^-$$

a) care va fi masa finală a unui anod de argint utilizat la electroliza a 75 mL soluție de KSCN 0,0238 M, dacă masa inițială a anodului este 12,4638 g? b) la ce potențial al anodului (față de ESC) va fi depus Br^- 0,10 M ca $AgBr_{(s)}$; c) teoretic este posibil să se separe în proporție de 99,99% KI 0,10 M de KBr 0. M prin electroliză la potențial controlat al anodului?

2.12. Conductometria

Măsurarea conductanței electrice a soluțiilor face parte din categoria măsurătorilor electroanalitice. Această tehnică se deosebește însă de tehnicile electrodice menționate anterior, care implică măsurarea proprietăților interfaciale ca transformări redox care decurg la suprafața unui electrod denumit electrod indicator sau electrod de lucru. Prin contrast, conductanța electrică este o proprietate nespecifică a electroliților, dar care poate fi utilizată cu succes la măsurarea concentrațiilor speciilor ionice, în elucidarea gradului de disociere a substanțelor ionogene în diverși solvenți precum și în dezvoltarea unei teorii a soluțiilor de electroliți.

Aplicarea metodelor conductometrice se extinde de la sisteme cu conductanță mică și concentrația foarte mică (de exemplu, soluții apoase saturate de AgCl, la 25°C) până la cele cu conductanță și concentrația mare (de exemplu, săruri topite în amestec, NaCl - KCl la 800°C). Dacă în

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

soluție diluată (în solvent pur) se află un singur electrolit tare, concentrația sa poate fi găsită ca fiind proporțională cu conductanța observată. La concentrații mai mari decât 10^{-3} M, conductanța poate fi utilizată pentru măsurarea concentrației dacă se obține mai întâi curba de etalonare

Proprietatea fundamentală urmărită în măsurările conductometrice este conductanța electrică, G:

$$G = \frac{1}{R} = \frac{A}{\rho \cdot l} \qquad (2.55)$$

unde: R este rezistența soluției; ρ este rezistivitatea electrică; l este lungimea conductorului; A este aria secțiunii acestuia. Conductanța electrică se măsoară în Ω^{-1} sau S (Siemens).

În electrochimie o rezistență electrică măsurată depinde de distanța dintre doi electrozi, de aria comună a acestor electrozi și de volumul soluției de electrolit dintre ei. Pentru a elimina dependența de formă și de dimensiuni, se definește rezistența specifică ρ, ca rezistența unui cub de probă cu latura de 1 cm. Reciproca lui ρ, este conductanța specifică, care se notează prin k și ea interesează în mod deosebit. Ea este definită prin relația:

$$k = \frac{l}{\rho} = \frac{l}{A \cdot R} \qquad (2.56)$$

și are ca unitate de măsură Ω^{-1} cm^{-1}. Pentru măsurări în soluție raportul l/A este prestabilit prin poziționarea electrozilor la o anumită distanță cu o anumită dimensiune. În cazul electroliților dizolvați este convenabil să se definească și o conductanță echivalentă ca fiind conductanța asociată cu o sarcină electrică de un Faraday. Aceasta înseamnă conductivitatea unei porțiuni de soluție subțire de 1cm, înățime și lățime suficiente pentru a avea un volum de soluție care să conțină un echivalent de electrolit. Conductanța echivalentă, notată Λ este definită drept conductanță specifică, dată de expresia:

$$\Lambda = 1000k/C \qquad (2.57)$$

unde C reprezintă concentrația normală a soluției. Întrucât atât ionii pozitivi cât și cei negativi contribuie la transportul sarcinii electrice (apariția curentului) se poate scrie relația (2.57) în funcție de conductanțele echivalente λ^- și λ^+:

$$\lambda^+ + \lambda^- = 1000k/C \qquad (2.58)$$

Conductanțele ionice sunt cunoscute cu precizie numai la diluție infinită.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Pe baza teoriei electrostatice generale a electroliților, dezvoltată de către Fuoss și Onsager, se poate reprezenta conductanța prin următoarea ecuație:

$$\Lambda = \Lambda^0 - S\,C^{1/2} + E\,\log C + J\,C \qquad (2.59)$$

unde: Λ^0 este conductanța echivalentă la diluție infinită, S este coeficientul lui Onsager de limitare a legii conductanței, E este o constantă (atât E cât și S sunt determinate la temperatura absolută în funcție de constanta dielectrică și de asemenea și Λ), iar J este un factor dependent de mărimea ionului. Modificări potrivite și corecte ale ecuației (2.59) pot fi făcute având în vedere și disocierea electroliților. Ecuația s-a dovedit valabilă până la concentrația 0,1 N.

În soluție, reacțiile chimice care implică electroliți sunt însoțite de modificări de conductanță. Dacă modificările de conductanță sunt suficiente, poate fi determinat punctul final al reacției prin simpla urmărire a variației conductanței. În acest fel se poate înțelege mai bine originea acestei modificări (variații) luând în considerare o reacție ionică reprezentativă de forma:

$$A^+B^- + C^+D^- \rightarrow AD + C^+B^- \qquad (2.60)$$

În ecuație, C^+D^- este titrantul și se presupune că AD, unul dintre produșii de reacție este specia cel mai puțin ionizată. Înaintea punctului de echivalență, echivalentul ionului C^+ în soluție, la orice moment este esențialmente egal cu echivalentul lui A^+, care conduce la specia AD. Concentrația lui B^- nu se schimbă. Conductanța atribuită lui C^+ crește pe durata titrării în timp ce aceea a lui A^+ scade. După punctul de echivalență, adăugarea suplimentară de titrant face să crească conductanța proporțional cu volumul adăugat, întrucât concentrația lui C^+ și D^+ crește constant. În titrarea normală se citește periodic valoarea conductanței după adăugarea de titrant poate fi calculată aproximativ pe baza estimării punctului de echivalență, fiind neceasr să se obțină 4 sau mai multe puncte pe fiecare pantă a titrării conductometrice (de o parte și de alta a punctului de echivalență).Spre exemplificare, titrarea conducto-metrică a HCl 0,01 M cu NaOH 0,1 M, conduce la o curbă în formă de V, ca cea prezentată în figura 13. Atâta timp cât ionii de hidrogen rapizi sunt înlocuiți de ioni mult mai lenți, ionii de sodiu, conductanța scade. După ce reacția este completă, adăugarea ulterioară de NaOH aduce atât ioni suplimentari de Na^+ cât și ioni cu mișcare rapidă de HO^- și conductanța crește rapid și linear

Erorile datorate diluției apreciabile sunt eliminate prin multiplicarea conductanței observate cu raportul $(V + V_0)/V_0$, unde V_0 este volumul inițial al soluției supuse titrării și V este volumul de titrant adăugat

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(utilizarea unui titrant de 10 - 20 ori mai concentrat decât speciade titrat nu mai necesită această corecție).

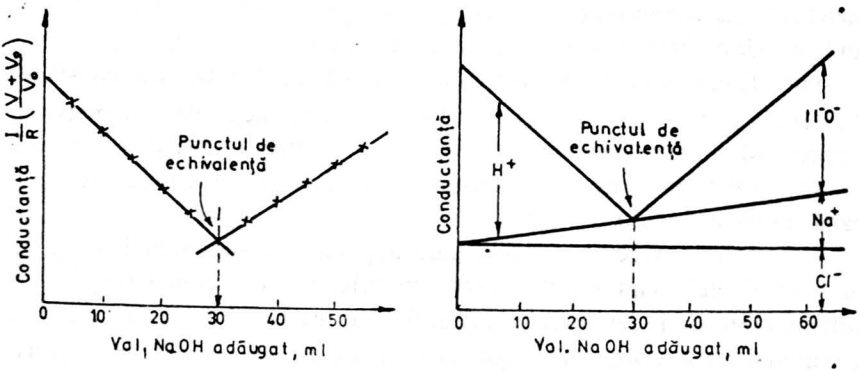


Figura 13. Titrarea conductometrică a HCl 0,01 M cu soluție de NaOH 0,1 N. a) curba de titrare; b) interpretarea ionică a curbei de titrare, unde se poate observa conductanța atribuită fiecărei specii separat.

Se trasează apoi graficul considerând cea mai corectă linie dreaptă prin fiecare set de puncte. Așa cum este indicat în figura 13., punctul de intersecție al celor două porțiuni liniare este punctul de echivalență. Cu un sistem prevăzut cu un amplificator operațional se poate obține curba în mod automat, având grijă ca titrantul să fie adăugat lent, astfel încât reacția să aibă loc complet. De reținut că în acest caz nu se face corecție de diluție în timp ce curba este înregistrată. Porțiunile liniare ale curbeior pot fi extrapolate astfel încât să poată fi dedus punctul de echivalență. Datele de conductanță în jurul punctului de echivalență sunt mai puțin valabile întrucât în această regiune există un mic exces din oricare ion și reacțiile pot să nu fie complete. De exemplu, în vecinătatea punctului de echivalență ,un acid slab sau o bază slabă sunt mult mai disociate. Similar se petrec lucrurile dacă se formează precipitate ușor solubile, pe durata titrăriilor acestea vor fi mult mai solubile în jurul punctului de echivalență.

Întrucât se poate determina punctul de echivalență pe baza unor date destul de depărtate de regiunea punctului de echivalență se pot urmări

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

multe reacţii care sunt incomplete în jurul punctului de echivalenţă. Orice reacţie incompletă va conduce la o anumită curbură a reprezentării grafice.

2.13. Probleme.

247. Să se determine conductivitatea unei soluţii de KCl 1 N dintr-un vas de titrare, dacă suprafaţa electrozilor este de 1,25 cm^2, distanţa dintre ei de 0,84 cm, iar temperatura la care se efectuează experimentul este de 18°C.

248. Rezistenţa unei soluţii de acid sulfuric 10% dintr-un vas electrolitic este de 0.324 Ω. Să se calculeze conductivitatea echivalentă a soluţiei, dacă suprafaţa electrozilor este de 5,25 cm^2, distanţa dintre ei de 0,65 cm, iar densitatea soluţiei este de 1,07 g/cm3.

249. Concentraţiile a trei soluţii diluate de acetat de sodiu sunt măsurate într-o celulă de conductanţă în care electrozii paraleli au suprafaţade 1 cm^2 şi sunt plasaţi la 0,25 cm distanţă unul de altul. Rezistenţele măsurate ale celor trei soluţii au fost 274,7Ω ; 91,0Ω şi 18,3 Ω. Să se calculeze normalitatea soluţiei la temperatura de lucru de 25°C.

250. 2,4425 g de acid benzoic sunt dizolvate într-un litru de apă pură la 25°C. Când soluţia este plasată într-o celulă de conductanţă având constanta de 0,150 cm^{-1} se obţine o rezistenţă cu valoarea de 114 Ω. Să se calculeze conductanţa echivalentă a soluţiei,gradul de ionizare şi constanta de ionizare.

251 .Produsul de solubilitate al fluorurii de calciu la 25°C este $3,9\ 10^{-11}$. Care este rezistenţa obţinută dacă constanta celulei este 0,100 cm^{-1}? Se neglijează contribuţia apei la conductanţă.

252. Într-un experiment realizat pentru determinarea solubilităţii AgCl, conductanţa specifică a apei demineralizate folosită a fost $0,81\ 10^{-6}$ mho cm^{-1} la 25°C. Introducerea AgCl a modificat conductanţa apei la $2,62\ 10^{-6}$ mho cm^{-1}. Să se determine produsul de solubilitate, presupunând conductanţa AgCl egală cu 138,3 mho cm^{-1}.

253. O celulă conductometrică are o rezistenţă de 4590 Ω la 25°C, când conţine o soluţie dintr-o sare A cu conductanţa specifică 4,56 mho cm^{-1}.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Când soluția unei alte sări cu concentrația 0,001 M este plasată în celulă la 25°C, rezistența are valoarea 23,23 Ω. Este utilizată apă cu conductivitatea 2,5 10^{-6} mho cm^{-1}. Care este conductivitatea specifică a celei de a doua sări?

254. Dependența conductivității unui set de soluții de acid fluorhidric de concentrație C, se caracterizează prin următoarele date experimentale:

C, %	0,004	0,007	0,015	0,030	0,060	0,121	0,242
$\lambda\ 10^{-4}$	2,5	3,8	5,0	8,0	12,3	21,0	36,3
C, %	0,484	1,500	2,480	4,800	7,75	15,85	24,25 29,28
$\lambda\ 10^{-4}$	67,3	198	315	593	963	1853	2832 3411

Să se construiască curba de etalonare pentru determinarea concentrației în funcție de conductivitate. Să se determine concentrația soluției dacă conductivitatea soluției este de 0,0500; 0,0045; 0,1230 mho.

255. Să se reprezinte grafic curbele conductometrice de titrare, ignorând ionizarea electroliților slabi și solubilitatea precipitatelor, pentru următoarele sisteme: a) $CaCl_2$ titrată cu $AgNO_3$; b) CH_3COONa titrat cu HCl; c) NH_3 titrat cu HCl și d) CH_3COOH titrat cu NH_3. Se presupune că în fiecare caz concentrația titrantului este 1 M iar concentrația soluției este 0,01 M. Să se calculeze conductivitatea specifică când sunt adăugate cantități echivalente de: 0; 0,3; 0,7; 1,2 și 1,5 ori din cantitatea echivalentă de titrant.

256. Concentrațiile a trei soluții diluate de acetat de sodiu au fost măsurate într-o celulă conductometrică în care electrozii paraleli aveau aria de 1 cm^2 și distanța dintre ei de 0,25 cm. Pentru cele trei soluții au fost determinate rezistențe de 274,700; 91,000 și 18,320 Ω. Să se calculeze normalitatea fiecărei soluții la 25°C.

257. Într-un laborator a fost măsurată conductanța unei probe de apă sălcie ce conținea concentrații echimolare de $MgCl_2$ și NaCl și cu urme de alte săruri care pot fi ignorate. Care este concentrația ionilor Cl^- în ppm dacă o celulă cu constanta de celulă 5,00 cm^{-1} dă o rezistență de 1549 Ω ? Pentru calcul se va utiliza conductanța echivalentă limită.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

258. Într-un proces chimic, o soluție apoasă de NaOH trebuie menținută în domeniul 9 - 14 %. Acesta corespunde la soluții de aproximativ 2,5 N și 4,0 N cu conductanțe echivalente de 117 respectiv 85 mho cm^{-1}. Puntea de conductivitate disponibilă comercial acoperă domeniul de conductanță 0 - 100,00; 0 - 10000,00 μmhos. Mijlocul fiecărui domeniu, pe scară logaritmică, este un factor de 10 submultipli de μmhos. a) ar putea fi constanta celulei conductometrice 0,01; 1,00 și 25,00 cm^{-1}; b) care domeniu este cel mai potrivit pentru a monitoriza soluția ?

259. La titrarea a 100 mL acid acetic cu NaOH 1,0 N s-au obținut următoarele valori ale conductanței pentru următoarele volume adăugate:

V, mL	G, Ω^{-1}	V, mL	G, Ω^{-1}
0,00	0,22	1,60	1,47
0,10	0,19	1,80	1,73
0,20	0,23	2,00	2,21
0,40	0,39	2,20	2,71
0,60	0,56	2,40	3,21
0,80	0,74	2,60	3,70
1,00	0,92	3,00	4,70
1,20	1,10	3,40	5,69
1,40	1,28		

260. Un oscilometru a fost utilizat la determinarea cantității de etilenglicol într-un strat hidrocarbonat și a hidrocarburilor în stratul de etilenglicol. În acest sens au fost stabilite următoarele date:

0 % glicol	115	95 % glicol	1298
1 % glicol	300	96 % glicol	1324
2 % glicol	436	97 % glicol	1348
3 % glicol	551	98 % glicol	1369
4 % glicol	652	99 % glicol	1386
5 % glicol	743	100 % glicol	1399

Citirile obținute pentru stratul de hidrocarbură au fost 371 și respectiv 1361 pentru stratul glicolic. Să se traseze curbele de etalonare și să se determine procentul de hidrocarburi în glicol și procentul de glicol în hidrocarburi.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

261. Un analizor de conductivitate măsoară HF în propan lichid prin barbotarea a 1000 mL/min propan gazos într-unflux de apă deionizată ce cirge cu un debit de 10 mL/min. Apa deionizată trece peste o pereche de electrozi indicatori. Diferența de curent dintre cele două perechi de electrozi este o măsură a concentrației HF. În scopul calibrării, prin același sistem este barbotat CO_2 în N_2 pentru a furniza o valoare echivalentă la 5,00 ppm (masă/HF). Vitezele de curgere pentru propan și CO_2/N_2 sunt identice. Temperatura tuturor componenților este 25°C și presiunea este 1 atm. Solubilitatea CO_2 gazos în apă este 0.958 mL/mL apă. Conductanțele echivalente pentru H^+, F^- și HCO_3^- sunt:; pK_1 pentru H_2CO_3 este 4,4 10^{-7}. Ce procent volumetric de CO_2 în N_2 trebuie utilizat ca standard, pentru a da o citire echivalentă cu cea pentru 5 ppm HF ?

262. În urma titrării a 100 mL dintr-o soluție de acid acetic cu o soluție de NaOH, au fost obținute următoarele rezultate experimentale:

V_{NaOH}, mL	R, Ω	V_{NaOH}, mL	R, Ω
8,00	75,00	12,00	53,20
9,00	68,10	13,00	50,80
1o,00	62,30	15,00	51,50
11,00	57,00	17,00	52,10

Să se determine normalitatea acidului acetic.

263. La titrarea a 50 mL HCl cu o soluție de KOH, au fost obținute următoarele rezultate experimentale:

V_{KOH}, mL	Λ, mho cm^{-1}
3,20	3,20
6,00	2,56
9,20	1,86
15,60	1,64
20,00	2,38
23,50	2,96

Să se determine normalitatea HCl.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

264. Atunci când 25 mL dintr-o soluție de $BaCl_2$ a fost titrată conductometric cu o soluție de H_2SO_4 0,55 N, cu ajutorul unei punți Kohlrausch au fost obținute următoarele rezultate experimentale:

$V_{H_2SO_4}$, mL	Indicația, cm	$V_{H_2SO_4}$, mL	Indicația, cm
3,10	58,10	6,03	65,70
3,68	61,00	6,50	58,50
4,50	65,50	6,87	53,80
5,15	68,10	7,20	50,00

Să se reprezinte grafic curba de titrare conductometrică și să se determine noramlitatea soluției de $BaCl_2$ și exactitatea titrării.

265. Când 25 mLdintr-un amestec de HCl și CH_3COOH au fost titrați cu o soluție de NaOH, pe scala unei unități de titrare de înaltă frecvență au fost citite următoarele date:

V_{NaOH}, mL	Indicația instr.	V_{NaOH}, mL	Indicația instr.
2,00	62,00	11,00	26,00
4,00	51,00	13,00	31,00
5,00	37,00	15,00	37,00
6,00	32,00	16,00	37,00
7,00	23,00	17,00	44,00
8,00	21,00	18,00	56,00
9,00	23,00	19,00	68,00

Să se determine concentrația acestor acizi.

266. La titrarea a 200 mL dintr-un amestec de KOH și NH_4OH cu o soluție de HCl 0.2 N au fost obținute cu ajutorul unei unități de titrare de înaltă frecvență următoarele date:

V, mL	Indicația instr.	V, mL	Indicația instr.
0,50	42,00	5,00	22,00
1,00	39,00	6,00	23,00
1,50	29,00	7,00	25,00
2,00	23,00	7,50	30,00
2,50	21,00	8,00	44,00
3,00	14,00	8,50	57,00
4,00	20,00		

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Să se traseze curba de titrare și să se determine concentrațiile KOH și NH_4OH. Să se determine cantitățile de KOH și NH_4OH care sunt necesare pentru prepararea a 200 mL din soluția indicată.

267. La titrarea a 10 mL dintr-o soluție de sulfit de tetrametilamoniu 0,015 M în SO_2 lichid cu o soluție clorură de tionil 0,06 M au fost obținute următoarele valori de conductivitate:

$V_{clorură\ de\ tionil}$	Λ, mho cm^{-1}	$V_{clorură\ de\ tionil}$	Λ, mho cm^{-1}
0,00	1,21	4,00	0,65
0,50	1,11	4,50	0,66
1,00	0,99	5,00	0,67
1,50	0,85	5,50	0,70
2,00	0,71	6,00	0,96
2,50	0,58	6,50	1,11
3,00	0,61	7,00	1,20
3,50	0,63		

Să se traseze curba de titrare conductometrică și să se tragă concluzia asupra proceselor care se produc pe durata titrarii.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

CAPITOLUL III

Metode ale spectrometriei optice.

3.1. Aspecte generale

Metode optice de analiză se bazează pe interacția radiației electromagnetice cu substanța sau producerea acesteia de către substanță și pot clasificate în:

- metode ale spectrometriei optice (IR, VIS, UV);
- metode bazate pe măsurarea diferenței indicilor de refracție sau metodele refractometrice;
- metode bazate pe analiza în lumină polarizată.

Primul grup de metode este cel mai numeros și la rândul său se poate subîmpărți în funcție de natura fenomenelor de emisie sau de absorbție a radiației electromagnetice precum și în funcție de producerea acestora la nivel atomic sau molecular, și după domeniul lungimilor de undă al radiațiilor electromagnetice în care se produc aceste fenomene, astfel:

- spectrometria de emisie atomică în flacără, în vizibil și ultraviolet (fotometria în flacără sau flamfotometria);
- spectrometria de emisie atomică în arc electric, scânteie electrică și plasmă, în vizibil și ultraviolet;
- spectrometria de absorbție atomică și fluorescență atomică în vizibil și ultraviolet;
- spectrometria de absorbție moleculară în infraroșu;
- spectrometria de absorbție moleculară în vizibil (colorimetria);
- spectrometria de absorbție moleculară în ultraviolet;
- spectrometria de emisie moleculară (fosforescența și fluorescența);
- spectrometria Raman, etc.

Toate aceste metode fac parte din cadrul metodelor instrumentale de analiză, realizând corelația dintre o proprietate a sistemului (de data aceasta proprietatea fiind de natură optică, generată de interacția radiației electromagnetice cu substanța) și concentrația analitului, aceasta putând fi realizată ca și în cazul metodelor electrometrice, atât pe cale directă cât și pe cale indirectă (titrări spectrometrice).

Din punct de vedere al teoriei electromagnetice a luminii, radiația electromagnetică ce reprezintă forma de propagare în spațiu și timp a unui câmp electromagnetic care variază periodic, deci a ansamblului format dinbtr-un câmp electric variabila caracterizat de intensitatea E și un câmp magnetic variabil caracterizat de inductanța B, care oscilează periodic și se

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

generează reciproc. Teoria câmpului electromagneitc a fost elaborată în anul 1873 de către James Clark Maxwell. Teoria electromagnetică a luminii elaborată de J. C. Maxwell arată, și experimentele efectuate de către Heinrich Hertz în anul 1888 au confirmat că într-o undă electromagnetică vectorii E și B oscilează în plane perpendiculare între ele și perpendiculare pe direcția de propagare a undei (figura 14). Viteza de propagare (de deplasare) a undei electromagnetice în vid a fost stabilită de către Maxwell ca fiind:

$$c = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0 \mu_0}} = \frac{1}{\sqrt{8,85 \cdot 10^{-12} \cdot 4 \cdot 10^{-7}}} = 3 \cdot 10^8 \, m/s \qquad (3.1)$$

ε^0 șiμ^0 fiind permitivitaea electrică absolută, respectiv permeabilitatea absolută ale vidului. Într-un mediu omogen și izotrop oarecare, viteza v de propagare a undelor electromagnetice este mai mică decât în vid și este dată de expresia:

$$v = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0 \varepsilon_r \mu_0 \mu_r}} = \frac{c}{\sqrt{\varepsilon_r \mu_r}} \qquad (3.2)$$

ε_r șiμ_r fiind permitivitatea electrică relativă și respectiv permeabilitatea magnetică relativă a mediului în care are loc propagarea undei electromagnetice.

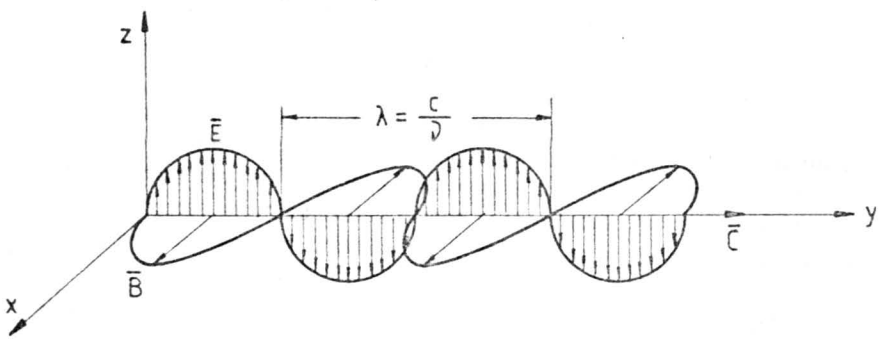


Figura 14. Reprezentarea schematică a unei unde electromagnetice

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Dacă se presupune că în originea sistemului axelor de coordonate Oxyz se generează unde electromagnetice (figura 14), forma de variație a vectorilor E și B este sinusoidală:

$$E_z = E_{oz} \sin\varpi t \quad (3.3)$$

$$B_x = B_{ox} \sin\varpi t \quad (3.4)$$

unde: E_{oz} și B_{ox} reprezintă amplitudinea celor doi vectori, iar ϖ reprezintă pulsația componentei electrice, respectiv magnetice ale câmpului electromagnetic. Pentru sensul de propagare al undei electro-magnetice, există relația vectorială:

$$E_0 = B_0 \times v \quad (3.5)$$

Pentru a stabili relația de interdependență temporală și spațială dintre vectorii E și B ai undei electromagnetice sinusoidale se consideră un punct A situat la distanța y de direcția de propagare. La momentul de timp t = 0 în punctul A va exista aceeași stare ce există în originea sistemului de axe cu timpul t'mai înainte, adică cu timpul t' cât i-a trebuit undei să ajungă din 0 în A. Dacă viteza de propagare a undei într-un mediu omogen și izotrop este v, atunci t' = y/v, și deci se poate scrie expresia intensității câmpului electric al undei în punctul A:

$$E_A = E_0 \sin\varpi(t - t') = E_0 \sin\varpi(t - y/v) \quad (3.6)$$

iar pentru inducția magnetică:

$$B_A = B_0 \sin\varpi(t - t') = B_0 \sin\varpi(t - y/v) \quad (3.7)$$

Trebuie precizat că dintre cele două componente care alcătuiesc câmpul electromagnetic care se propagă, numai componenta electrică este responsabilă de producerea senzației de lumină asupra ochiului uman, motiv pentru care în explicarea diferitelor fenomene care explică comportarea ondulatorie a luminii, va fi folosită numai această componentă . O undă electromagnetică este caracterizată de următoarele mărimi: intensitatea câmpului electric , E; inducția magnetică, B; pulsația ϖ; lungimea de undă, λ și frecvența ν, legate intre ele prin relațiile prezentate în tabelul 3.1.

Tabelul 3.1.

Mărimea	Relația	Unități de măsură
Lungimea de undă, λ	$\lambda = 1/\nu = c\nu^{-1} = cT$	m; μm; nm
Numărul de undă	$\nu = 1/\lambda = \nu/c = 1/cT$	m^{-1}; cm^{-1}
Frecvența	$\nu = c/\lambda = c\nu = 1/T$	s^{-1}; Hz
Perioada	$T = 1/\nu = \lambda/c = 1/c\nu$	s

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Viteza	$c = \lambda/T = \lambda\nu = \nu/\nu$	$m\ s^{-1}$
Intensitatea câmpului electric, E		$V\ m^{-2}$
Inducția câmpului magnetic, B		H

Undele electromagnetice cuprind un domeniu al frecvențelor, respectiv al lungimilor de undă, foarte larg, și anume de la 10^{-2} Hz la 10^{30} Hz pentru frecvență, de la 10^{-22} m la 10^{10} m pentru lungimi de undă și 10^{-14} eV la 10^{18} eV pentru energie ,purtând denumiri diferite: unde hertziene (unde radio), microunde, unde infraroșii, luminoase, ultraviolete, raze X, radiații γ și radiații cosmice. Toate undele electromagnetice fiind constituite din cuante de energie, deci constituind un flux de particule fară masă de repaus, sunt denumite radiații electromagnetice. Denumirea diferită dată undelor electromagnetice, în funcție de domeniul frecvențelor, respectiv al lungimilor de undă, a fost determinată de faptul că fiecare grup de unde electromagnetice au o aceeași natură, dar posedă un mod de producere și proprietăți diferite (figura 15).

Așa cum s-a arătat, radiația electromagnetică reprezintă forma de propagare în spațiu și timp a unui câmp electromagnetic variabil. Propagarea continuă a unei unde electromagnetice nu pare a fi subdivizată în unități, având o existență independentă și deci poate fi considerată ca o curgere continuă de energie, dar când radiația interacționează cu substanța, proprietățile ei sunt cele caracteristice unei particule și nu cele ale unei unde. O descriere cantitativă a interacției dintre radiația electromagnetică și substanță este posibilă cosiderând radiația ca o cantitate discretă de energie denumită foton, care conform ecuației lui Planck, (3.8),

$$E = h\nu = hc/\lambda = hc\nu \qquad (3.8)$$

este proporțională cu frecvența radiației și invers proporțională cu lungimea de undă (h = constanta lui Planck: $6{,}62\ 10^{-34}$ J s).

Sub acțiunea fluxurilor de radiații electromagnetice din diferite domenii ale spectrului acestora, care o traversează și în urma interacției produse, substanța, în funcție de starea de agregare în care se află, suferă modificări energetice la nivel atomic sau molecular (absorbție, emisie), dar și o serie de modificări ale structurii și ale unor proprietăți observabile macroscopic ca efectele luminoase și de culoare, efecte termice, modificări fizice ale substanței, etc.

Absorbția radiației electromagnetice de către atomi, ioni și molecule servește drept bază pentru numeroase metode analitice, atât calitative cât și

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

cantitative. În plus, studiul spectrelor de absorbție și de emisie permite obținerea de informații cu privire la formula, structura și stabilitatea unor anumite specii chimice, cât și stabilirea celor mai favorabile condiții pentru realizarea unei analize.

Legea de bază a absorbției radiației electromagnetice, valabilă atât în spectrometria de absorbție atomică cât și în spectrometria de absorbție moleculară, a fost enunțată de către Lambert și Bouguer încă din secolul al XVIII-lea și completată în anul 1852 de către Beer.

Astfel, dacă se consideră un fascicol de radiații electromagnetice de intensitate I_0, care cade perpendicular pe suprafața unui mediu absorbant, o parte din radiațiile incidente, I_r, se va reflecta, o a doua parte, I_a, va fi absorbită, a treia , I_d, va fi împrăștiată, iar o alata, I_t, va fi transmisă prin mediu. Între aceste intensități există relația:

$$I_0 = I_r + I_a + I_d + I_t \qquad (3.9)$$

Deoarece în practica analitică determinările se fac în condiții experimentale cu aceeași reflexie, adică în aceeași cuvă sau celulă de absorbție, intensitatea luminii reflectate este constantă și erorile cauzate de această pierdere se elimină, ca de altfel și cele date de împrăștiere pentru soluțiile limpezi, și atunci relația (3.9) poate fi scrisă sub forma:

$$I_0 = I_a + I_t \qquad (3.10)$$

Prin măsurări directe se poate determina intensitatea luminii incidente I_0 precum și intensitatea luminii care a traversat sistemul, I_t, iar valoarea lui I_a va fi obținută prin diferența acestora:

$$I_a = I_0 - I_t \qquad (3.11)$$

Studiul absorbției luminii în diverse sisteme (medii) absorbante a condus la dovedirea valabilității următoarelor legi:

Legea Bouguer - Lambert. P.Bouguer (1729) și J. Lambert (1760) au emis o ipoteză care după numeroase experimente s-a dovedit a fi o lege care arată că intensitatea luminii transmise printr-un mediu absorbant scade în progresie geometrică (exponențial sau logaritmic) cu creșterea liniară a grosimii stratului absorbant, și poate fi exprimată prin relațiile:

$$I_t = I_0 e^{-k'b}, \qquad (3.12)$$

sau

$$I_t = I_0 10^{-kb}, \qquad (3.13)$$

cât și sub formă logaritmică:

$$\ln(I_t/I_0) = -k'b, \qquad (3.14)$$

unde k' poartă denumirea de cieficient de absorbție, iar k este coeficientul de absorbție care include și trecerea la logaritmi zecimali. Din această lege rezultă că:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

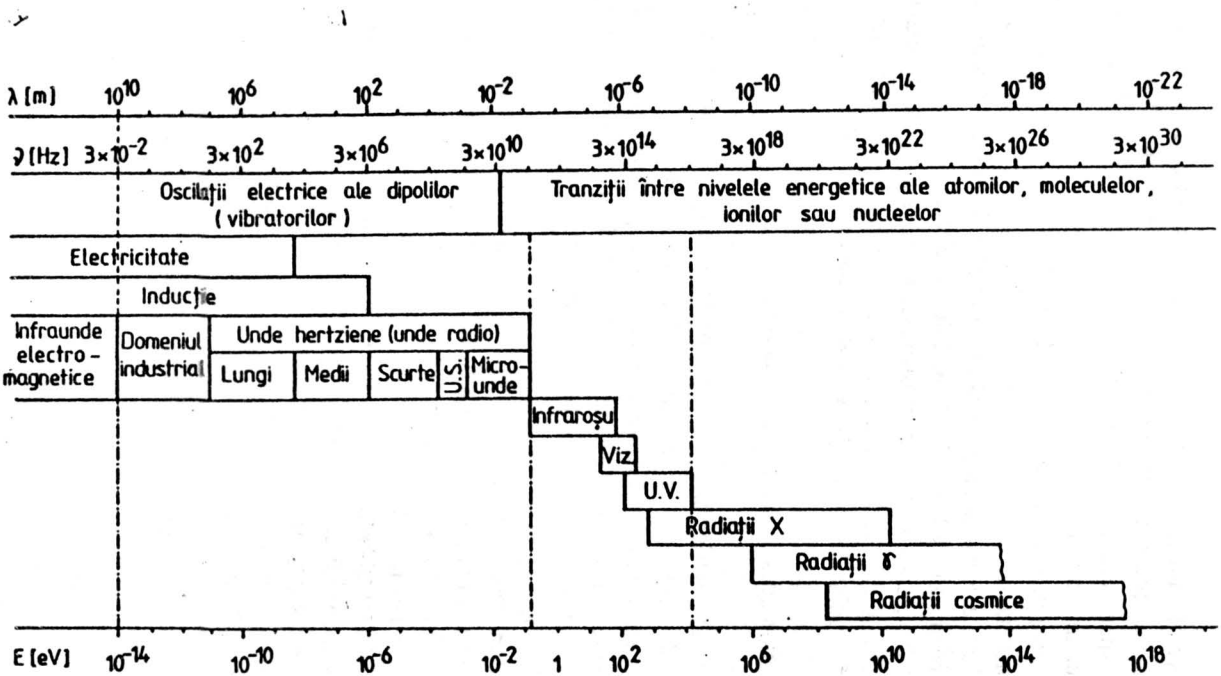


Figura 15. Spectrul radiațiilor electromagnetice.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

a) raportul dintre intensitatea luminii care străbate stratul din mediul absorbant și intensitatea luminii incidente nu depinde de intensitatea luminii incidente;

b) când grosimea stratului absorbant crește în progresie aritmetică, intensitatea luminii care trece, descrește în progresie geometrică.

Raportul $I_t/I_0 = T$ se numește transmitanță sau transmisie și se exprimă de obicei în procente, adică:

$$T\ \% = (I_t/I_0)100 \qquad (3.15)$$

Logaritmul zecimal al inversului transmitanței poartă denumirea de absorbanța mediului, notată A (formal fiind denumită și densitate optică D sau extincție E):

$$A = D = E = \log(1/T) = \log(I_0/I_t) = kb \qquad (3.16)$$

Legea Beer. În anul 1852, Beer a studiat efectul concentrației constituentului absorbant din soluție asupra luminii transmise sau absorbite și a stabilit că coeficientul de absorbție, k, este proporțional cu concentrația, C, a constituentului absorbant din soluție:

$$k = \varepsilon C, \qquad (3.17)$$

unde ε este absorbtivitatea molară, dacă concentrația soluției este exprimată în mol L^{-1}.

Combinate, cele două legi dau legea Bouguer - Lambert - Beer:

$$A = \log(1/T) = \log(I_0/I_t) = \varepsilon Cb \qquad (3.18)$$

care arată că absorbția oricărui sistem absorbant este generată de un factor intensiv, ε, denumit absorbtivitate molară, care caracterizează fiecare specie absorbantă, factor care poate fi definit din relația (3.18) astfel:

$$\varepsilon = A/Cb = (1/Cb)\log(1/T) = (1/Cb)\log(I_0/I_t) \qquad (3.19)$$

și depinde, în principal, de lungimea de undă la care se evaluează absorbția și de natura substanței absorbante. Pentru cele mai favorabile condiții de lucru, absorbtivitatea molară - ca dată unică a oricărui sistem absorbant - se definește ε_{max} și ia valori cuprinse în mod obișnuit între 10^3 și 10^5 L mol^{-1} cm^{-1}.

Legile absorbției radiațiilor electromagnetice, în mod obișnuit sunt valabile pentru soluții de analiți foarte diluate, pentru radiații monocromatice, paralele și coerente și în medii optice omogene (izotrope).

Absorbtivitatea molară la o anumită lungime de unda $\varepsilon(\lambda)$ reprezintă secțiunea transversală efectivă a unui mol dintr-o specie absorbantă pentru o radiație de o anumită lungime de undă și corespunzătoare absorbanței unei soluții conținând 1 mol L^{-1} dintr-o specie absorbantă într-un strat cu grosimea de 1cm.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

O trecere în revistă a mărimilor implicate în legile absorbției radiațiilor electromagnetice de către o substanță absorbantă este prezentată în tabelul 3.2.

Exemplul 50. Să se calculeze frecvența (în Hz) pentru :

a) linia de emisie a calciului λ = 422,7 nm;

b) maximul de absorbție în infraroșu de la λ = 3,00 μm;

c) linia spectrului de emisie de raze X al potasiului cu λ = 3,742 A;

d) un fascicol de microunde cu λ = 250 cm.

Tabelul 3.2. Mărimi implicate în absorbția radiației electromagnetice.

Denumirea acceptată a marimii	Simbolul acceptat și relația de definiție	Valori limită sau unitatea de măsură
Transmitanță (transmisie)	$T = I_t/I_0$ $T\% = 100(I_t/I_0)$	$0 \le T \le 1$
Absorptanță (absorbție)	$\alpha = 1 - T$ $\alpha\% = 100 - T\%$	$0 \le \alpha \le 1$ $0 \le \alpha\% \le 100$
Absorbanță	$A = \log(I_0/I_t)$ $A = 2 - \log T\%$	$0 \le A \le oo$
Absorbtivitate molară	$\varepsilon = A/bC$ C, mol L^{-1}	L mol^{-1} cm^{-1}
Absorbtivitate	$a = A/bC$ C, gram L^{-1}	L $gram^{-1}$ cm^{-1}
Grosimea stratului absorbant	$b = A/\varepsilon C$	cm; mm
Lungimea de undă corespunzătoare maximului de absorbție	λ_{max}	nm

Rezolvare:

a) $$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{3 \cdot 10^8 \, m/s}{422{,}7 \cdot 10^{-9} \, m} = 7{,}097 \cdot 10^{14} \, Hz$$

b) $$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{3 \cdot 10^8 \, m/s}{3 \cdot 10^{-6} \, m} = 1 \cdot 10^{14} \, Hz$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

c) $\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{3 \cdot 10^8 m/s}{3,742 \cdot 10^{-10} m} = 8,017 \cdot 10^{17} Hz$

d) $\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{3 \cdot 10^8 m/s}{0,250 m} = 1,2 \cdot 10^9 Hz$

Exemplul 51. Să se calculeze:

a) numărul de undă al liniei de emisie a sodiului cu λ = 330,2 nm;

b) frecvența (Hz) a maximului de absorbție al grupării carbonil la λ = 280 nm;

c) lungimea de undă (în A) a liniei de emisie de raze X a sodiului a cărei frecvență este $\nu = 1,57\ 10^{17}$ Hz;

d) lungimea de undă (în cm) a emisiei de microunde cu un număr de undă $\nu = 1,5\ cm^{-1}$.

Rezolvare

a) $\nu = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{330 \cdot 10^{7} cm} = 3,03 \cdot 10^4 cm^{-1}$

b) $\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{3 \cdot 10^8 m/s}{280 \cdot 10^{-9} m} = 1,071 \cdot 10^{15} Hz$

c) $\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{3 \cdot 10^8 m/s}{1,57 \cdot 10^{17} Hz} = 1,910 \cdot 10^{-9} m = 1,91 A$

d) $\lambda = \frac{1}{\nu} = \frac{1}{1,5 cm^{-1}} = 0,666 cm$

Exemplul 52. Tranziția radiativă în infraroșu a unei anumite molecule se produce la lungimea de undă λ = 500 μm. Să se calculeze:

a) frecvența (în Hz) corespunzătoare acestei tranziții;

b) numărul de unde, ν,în cm^{-1};

c) energia exprimată în eV.

Rezolvare:

a) $\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{3 \cdot 10^8 m/s}{500 \cdot 10^{-6} m} = 6 \cdot 10^{11} Hz$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

b) $\nu = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{5 \cdot 10^{-4} m} = 2 \cdot 10^{3} m = 2 \cdot 10^{5} cm^{-1}$

c) $\varepsilon = h\nu = 6,654 \cdot 10^{-34} \cdot 6 \cdot 10^{11} = 3,9924 \cdot 10^{-22} J$

$\varepsilon = 1,675 \cdot 10^{-4} eV$

Exemplul 53. Un filtru optic permite trecerea numai a liniei roșii din spectru cu lungimea de undă λ = 6000A. Să se calculeze:

a) lungimea de undă λ în nm și μm;

b) frecvența și energia;

c) numărul de unde.

Rezolvare:

a) $\lambda = 6000A = 6000 \cdot 10^{-10} m = 600 \cdot 10^{-9} m = 600nm = 0,66\mu m$

b) $\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{3 \cdot 10^{8} m/s}{6000 \cdot 10^{-10} m} = 5 \cdot 10^{14} Hz$

$\varepsilon = h\nu = 6,645 \cdot 10^{-34} \cdot 5 \cdot 10^{14} = 3,992 \cdot 10^{-19} J$

c) $\nu = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{6 \cdot 10^{-6} m} = \frac{1}{6 \cdot 10^{-4}} = 1,666 \cdot 10^{4} cm^{-1}$

Exemplul 54. Absorbanța unei soluții de $KMnO_4$ cu concentrația 4,66 10^{-5} M este A = 0,109 la λ = 525 nm într-o celulă cu grosimea de strat absorbant b = 1,00 cm.

a) Să se calculeze absorbtivitatea molară ε și să specifice unitățile sale de măsură;

b) Să se calculeze constanta de proporționalitate k, atunci când concentrația $KMnO_4$ este exprimată în ppm și să se specifice unitățile sale de măsură;

c) Să se calculeze transmitanța procentuală a soluției considerate la λ = 525 nm într-o celulă cu grosimea de strat b' = 2,00 cm (densitatea soluției este ρ = 1g mL^{-1}).

Rezolvare:

a) $A = \varepsilon Cb \Rightarrow \varepsilon = \frac{A}{Cb} = \frac{0,109}{(1,00cm)(4,66 \cdot 10^{-5} mol \cdot L^{-1})} = 2339 L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

b) $1\,ppm = 1\,mg \cdot L^{-1}$ si $A = kbC_{g \cdot L^{-1}} = \varepsilon b C_{mol \cdot L^{-1}}$ deci pentru $k \Rightarrow$

$$k = \frac{A}{bC} = \frac{0{,}109}{(1{,}00\text{cm})(4{,}66 \cdot 10^{-5}\, mol \cdot L^{-1})(158{,}04 \cdot 10^{-3}\, mg \cdot mol^{-1})} =$$

$$= 1{,}48 \cdot 10^{-2}\, L \cdot mg^{-1} \cdot cm^{-1} = 1{,}48 \cdot 10^{-2}\, ppm^{-1} \cdot cm^{-1}$$

c) $A = \varepsilon b'C = 2339 L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1} \cdot 2{,}00 cm \cdot 4{,}66 \cdot 10^{-5}\, mol \cdot L^{-1} = 0{,}218$

deci $T\% = 100 \cdot 10^{-A} = 10 \cdot 10^{-0{,}218} = 60{,}53\%$

Exemplul 55. O soluție cu concentrația de 1,43 10^{-4} M a unei substanțe absorbante pure B (M = 180,00) are absorbanța A = 0,572,în timp ce soluția D, care conține 0,1358 g dintr-un preparat farmaceutic al substanței B într-un litru, are o transmitanță cu valoarea de 0,362 la lungimea de undă λ = 350 nm, într-o celulă cu grosimea de strat b = 1,00 cm. Să se calculeze procentul de substanță B din probă.

Rezolvare:

Se notează cu C concentrația substanței B în soluția inițială și

A' = -logT = -log0,362 = 0,441 = ε 1,00 C', iar

ε = 0,572/(1,00 1,43 10-4) = 4000 L mol^{-1} cm^{-1}

Pentru soluția D:

A' = ε C'b, de unde C' = A'/ε b, deci C' = 0,441/4000 = 1,1 10^{-4} M

și deci preparatul farmaceutic conține:

(1,1 10^{-4} M)(180,0 g mol^{-1}) 100/0,1358g = 14,6 % B.

Exemplul 56. Transmitanțele soluțiilor A și B ale unei substanțe colorate X au valorile T_A = 0,565 și respectiv T_B = 0,295. Câți mililitri din fiecare soluție trebuie să fie amestecați pentru a se obține 2500 mL soluție D, a cărei transmitanță este T_D = 0,500 ? Dacă masa moleculară relativă a substanței X este 323,1 și absorbtivitatea sa molară este ε = 6850 L mol^{-1} cm^{-1}, câte miligrame de substanță X conține soluția D ? Toate măsurările au fost efectuate într-o cuvă cu grosimea de strat absorbant de 1cm.

Rezolvare:

$A_A = -\log T_A = -\log 0{,}565 = 0{,}2479 = \varepsilon b C_A$ (1)

$A_B = -\log T_B = -\log 0{,}295 = 0{,}5309 = \varepsilon b C_B$ (2)

$A_D = -\log T_D = -\log 0{,}500 = 0{,}3010 = \varepsilon b(V_A C_A + V_B C_B)/(V_A + V_B)$ (3)

Împărțind ecuațiile (1) și (2) membru cu membru, se obține:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\frac{A_A}{A_B} = \frac{\varepsilon b C_A}{\varepsilon b C_B} = \frac{0,2479}{0,5309} \Rightarrow \frac{C_A}{C_B} = 0,4676$$

Împărțind ecuațiile (3) și (2) membru cu membru, se obține:

$$\frac{A_D}{A_B} = \frac{0,3010}{0,5301} = \frac{\varepsilon b}{\varepsilon b C_B}\left(\frac{V_A C_A + V_B C_B}{V_A + V_B}\right) = \frac{xV_B \cdot \frac{C_A}{C_B} + V_B}{xV_B + V_B} \cdot \frac{C_D}{C_B},$$

$$unde: V_A = xV_B; V_A / V_B = x; C_A / C_B = 0,4676 \Rightarrow$$

$$\frac{0,3010}{0,5301} = \frac{x \cdot 0,4676 + 1}{x + 1} \Rightarrow x = 4,2235$$

Deci $V_A/V_B = 4,2235$ și $V_A + V_B = 2500$ și rezolvând sistemul format,se obține:

$V_A = 2021,4$ mL și $V_B = 478,6$ mL

$AD = \varepsilon bCD \Rightarrow CD = AD/\varepsilon b = 0,3010/1,6850 = 4,394\ 10\text{-}5$ mol L-1

$m_x = C_D(V_A + V_B)\mu = 4,394\ 10^{-5}\ 2500\ 323,1 = 0,0355g = 35,5$ mg

Exemplul 57. Transmitanța unei soluții care conține ionii M^{3+} și M^{2+} este T = 0,182 într-o celulă cu grosimea de strat b = 1,00 cm, la lungimea de undă λ = 431 nm , când numai ionii M^{3+} cu ε_{431nm} = 450 L $mol^{-1}cm^{-1}$ Potențialul unui electrod indicator din platină imersat în soluția considerată, care depinde de raportul $[M^{3+}]/[M^{2+}]$,este 0,0558V față de ESC. Să se calculeze concentrația ionilor M^{3+} și M^{2+} în soluția considerată,știind că $\varepsilon_{M^{3+}/M^{2+}} = 0,4020$V, iar $\varepsilon^{0'}_{ESC} = 0,2412$V.

Rezolvare:

$A = -\log T = -\log 0,182 = 0,739 = \varepsilon b C_{M^{3+}}$

$C_{M^{3+}} = 0,739/450 = 1,6422\ 10^{-3}$ M

$$\varepsilon_{cel} = \varepsilon_{ind} - \varepsilon_{ref} = \varepsilon^0_{M^{3+},M^{2+}} + \frac{RT}{zF}\ln\frac{[M^{3+}]}{[M^{2+}]} - \varepsilon_{ESC}$$

$0,0558 = 0,4020 + 0,05916\log(1,6422\ 10^{-3}) - 0,05916\log C_{M^{2+}} - 0,2412$

$\Rightarrow \log C_{M^{2+}} = -1,0091$ și: $C_{M^{2+}} = 9,792\ 10^{-2}$ M

Exemplul 58. O probă de butilamină cu masa de 0,0782 este dizolvată în apă distilată la 250 mL, obținându-se astfel soluția (1). O probă alicotă cu volumul de 10 mL din soluția (1) reacționează cu acid picric și apoi este diluată la 100 mL, obținându-se astfel soluția (2). O probă de 10 mL din soluția (2) este diluată și se constată că absorbanța soluției finale la λ = 360

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

nm , într-o celulă cu grosimera de strat b = 1,00 cm este A = 0,515. Să se calculeze concentrația procentuală a butilaminei, dat fiind ε_{380} = 13500 L mol^{-1} cm^{-1} pentru compusul format de picrat cu butilamina. Absorbanța minimă care poate fi măsurată pentru compusul cu picrat de butilamină, într-o celulă de 0,1 cm, este A_{min} = 0,05. Să se calculeze concentrația molară minimă din compusul considerat care poate fi măsurată ($\mu_{C_4H_9NH_2}$ = 73,00 g mol^{-1}).

Rezolvare:

$A = \varepsilon b C_2 \Rightarrow C_2 = A/\varepsilon b = 0{,}515/13500 = 3{,}8148\ 10^{-5}$ M

0,0728 g probă $C_2\mu(100/10)(100/10)0{,}25$

100 g probă x

$\Rightarrow$ x = 89,2% $C_2H_9NH_2$

$A_{min} = \varepsilon b' C_{min} \Rightarrow A_{min}/\varepsilon b' = C_{min} = 0{,}050/13500\ 0{,}1$

$C_{min} = 3{,}303\ 10^{-5}$ M

Exemplul 59. O probă dintr-un oțel cu masa m = 0,9934 g este dizolvată în mediu acid, iar soluția obținută este diluată cu apă distilată la 250 mL (soluția 1). Un volum de 50 mL din soluția 1 este tratat cu persulfat de potasiu în prezența ionilor Ag^+ ce acționează drept catalizator, și periodat de potasiu, după care Mn și Cr sunt oxidați la MnO_4^- și $Cr_2O_7^{2-}$ și diluați la 100 mL (soluția 2) . Absorbanța soluției 2 la λ = 440 nm este A_{440nm} = 0,204, iar la λ = 545 nm este A_{545nm} = 0,170, într-o celulă cu grosimea de strat b = 1,00 cm. Să se calculeze procentul de Mn și Cr din oțel, dacă se iau în considerare următoarele date din literatură:

λ, nm	$\varepsilon_{MnO_4^-}$, L mol^{-1} cm^{-1}	$\varepsilon_{Cr_2O_7^{2-}}$, L mol^{-1} cm^{-1}
440	95	369
545	2350	11

Rezolvare:

$A_{440} = \varepsilon^{440}_{MnO_4^-} b[MnO_4^-] + \varepsilon^{440}_{Cr_2O_7^{2-}} b[Cr_2O_7^{2-}]$

$A_{545} = \varepsilon^{545}_{MnO_4^-} b[MnO_4^-] + \varepsilon^{545}_{Cr_2O_7^{2-}} b[Cr_2O_7^{2-}]$

Se notează $[MnO_4^-]$ = x și $[Cr_2O_7^{2-}]$ = y,și se obține:

0,204 = 95 1 x + 369 1 y

0,170 = 2350 1 x + 11 1 y

Rezolvând sistemul se obține:

x = 6,98 10^{-5} M

y = 5,35 10^{-4} M

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

0,9934 g probă x A_{Mn} V_2 5 y 2 A_{Cr} V_2 5
100 g probă % Mn % Cr
% Mn = (6,98 10^{-5} 100 5 54,94)100/0,9934 = 0,193
% Cr = (5,35 10^{-4} 100 5 2 52)100/0,9934 = 2,80

Exemplul 60. O soluție cu concentrația 1 10^{-4} M dintr-o substanță (1) are transmitanțele $T^{(1)}_{320nm}$ = 33,11% și $T^{(1)}_{278nm}$ = 36,98% la cele două lungimi de undă selectate. O soluție necunoscută are A^{*}_{320nm} = 0,386 și respectiv A^{*}_{278nm} = 0,347. Toate măsurătorile au fost efectuate în aceleași condiții experimentale la lungimile de undă λ = 320nm si respectiv λ = 278nm. Să se arate care compus există în soluția necunoscută (1 sau 2) și să se calculeze concentrația sa.

Rezolvare:

$A^{(1)}_{320nm} = -\log T^{(1)}_{320nm} = -\log 0,1445 = 0,840$
$A^{(1)}_{278nm} = -\log T^{(1)}_{278nm} = -\log 0,4365 = 0,360$
$A^{(1)}_{320nm}/A^{(1)}_{278nm} = 0,840/0,360 = 2,33$
$A^{(2)}_{320nm} = -\log T^{(2)}_{320nm} = -\log 0,3311 = 0,480$
$A^{(2)}_{278nm} = -\log T^{(2)}_{278nm} = -\log 0,3698 = 0,432$
$A^{(2)}_{320nm}/A^{(2)}_{278nm} = 0,480/0,432 = 1,111$
$A^{*}_{320nm} = 0,386$ și $A^{*}_{278nm} = 0,347$
$A^{*}_{320nm}/A^{*}_{278nm} = 0,386/0,347 = 1,111$

Deci soluția necunoscută conține substanța 2.

$A^{(2)}_{320nm}/A^{*}_{320nm} = 0,480/0,386 = \varepsilon b C_2/\varepsilon b C_x$
$\Rightarrow C_x = 0,386 C_2/0,480 = 0,386\ 1\ 10^{-4}/0,480$
$C_x = 8,04\ 10^{-5}$ M

Exemplul 64. Dacă A_1 este absorbanța unei soluții X de concentrație necunoscută C_1 și A_2 este absorbanța soluției care este obținută după adaugarea unui volum V_2 din soluția X de concentrație C_2,la volumul V_1 al soluției originale, să se arate că:

$$C_1 = \frac{A_1 \cdot V_2 \cdot C_2}{A_2(V_1 + V_2) - A_1 V_1}$$

Să se calculeze C_1 pentru: A_1 = 0,365, V_1 = 100 mL, V_2 = 10 mL și C_2 = 1 10^{-4} M.

Rezolvare:

$$A_1 = \varepsilon b C_1; \quad A_2 = \varepsilon b C_2' = \varepsilon b \frac{V_1 C_1 + V_2 C_2}{V_1 + V_2}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\frac{A_1}{A_2} = \frac{\varepsilon b C_1}{\varepsilon b} \cdot \frac{V_1 + V_2}{V_1 C_1 + V_2 C_2}$$

$$A_1(V_1 C_1 + V_2 C_2) = A_2 C_1 (V_1 + V_2)$$

$$A_1 V_1 C_1 + A_1 V_2 C_2 = A_2 C_1 V_1 + A_2 C_1 V_2$$

$$C_1(A_1 V_1 - A_2 V_1 - A_2 V_2) = -A_1 V_2 C_2$$

$$C_1 = \frac{A_1 V_2 C_2}{-A_1 V_1 + A_2(V_1 + V_2)} = \frac{A_1 V_2 C_2}{A_2(V_1 + V_2) - A_1 V_1}$$

$$C_1 = \frac{0.356 \cdot 10 \cdot 1 \cdot 10^{-4}}{0.565(100 + 10) - 0.365 \cdot 100} = 1.423 \cdot 10^{-5} M$$

Exemplul 62. O probă cu volumul de 1 mL dintr-o soluție standard de $KMnO_4$, care conține 4 μg/mL, este adăugată la 10 mL dintr-o soluție standard de $KMnO_4$, care are o absorbanță A = 0.326, aceasta devenind A' = 0.312. Să se calculeze concentrația soluției de $KMnO_4$ căreia i s-a adăugat soluția standard cu volumul ΔV = 1 mL, în μg/mL.

Rezolvare:

$$A_1 = \varepsilon C_1 b = k C_1 b; \quad A_2 = k C_2 b = k b \left(\frac{C_1 V}{V_1 + \Delta V} + \frac{C_2 \Delta V}{V_1 + \Delta V}\right)$$

$$A_1 = k C_1 b; \quad A_2 = k b \left(\frac{C_1 \cdot 10}{10 + 1} + \frac{C_2 \cdot 1}{10 + 1}\right)$$

$$\frac{A_1}{A_2} = \frac{k C_1 b}{k b \left(\frac{C_1 \cdot 10 + C_2}{10 + 1}\right)} = \frac{4 \cdot 11}{4 \cdot 10 + C_2 \cdot 1} \text{ adica } \frac{0.326}{0.312} = \frac{44}{40 + C_2}$$

$$\Rightarrow C_2 = \frac{44 \cdot 0.312 - 40 \cdot 0.326}{0.326} = 7.58 \mu g / mL$$

Exemplul 63. O soluție ce conține tris(1,10-fenantrolină)-Fe(II) are transmitanța T= 0.730, într-o celulă cu grosimea de strat de 1 cm. Care va fi transmitanța pentru o celulă cu grosimea de strat de 5.00 cm?

Rezolvare:

Relația între transmitanța și grosimea cuvei este:

$\log(1/T_1) = \varepsilon b_1 C$ și $\log(1/T_2) = \varepsilon b_2 C$

unde (1) și (2) se referă la cele două măsurători. Făcând raportul între cele ecuații rezultă:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\frac{\log\frac{1}{T_1}}{\log\frac{1}{T_2}} = \frac{\varepsilon b_1 C}{\varepsilon b_2 C} \Rightarrow \frac{\log\frac{1}{0.730}}{\log\frac{1}{T_2}} = \frac{1.00}{5.00}$$

Se obține $\log(1/T_2) = 0.683 \Rightarrow T_2 = 10^{-0.683} = 0.207$

Exemplul 64. Absorbtivitățile molare ale compușilor X și Y au fost măsurate fiecare pe probe pure, obținându-se următoarele date:

Proba	ε, L mol^{-1} cm^{-1}	
	λ = 272 nm	λ = 327 nm
X	16400	3990
Y	3870	6420

Un amestec al componenților X și Y într-o celulă de 1 cm^3 prezintă absorbanța 0.957 la 272 nm și 0.559 la 327 nm. Să se calculeze concentrațiile speciilor X și Y din amestec.

Rezolvare:

Absorbanța amestecului la λ = 272 nm va fi:

$$A_{272} = \varepsilon^X_{272}\, b\, [X] + \varepsilon^Y_{272}\, b\, [Y] \qquad (1)$$

iar absorbanța aceluiași amestec la λ = 327 nm, va fi:

$$A_{327} = \varepsilon^X_{327}\, b\, [X] + \varepsilon^Y_{327}\, b\, [Y] \qquad (2)$$

Combinând ecuațiile (1) și (2) se obțin concentrațiile celor două specii:

$$[X] = \frac{\begin{vmatrix} A_{272} & \varepsilon^Y_{272}\cdot b \\ A_{327} & \varepsilon^Y_{327}\cdot b \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} \varepsilon^X_{272}\cdot b & \varepsilon^Y_{272}\cdot b \\ \varepsilon^X_{327}\cdot b & \varepsilon^Y_{327}\cdot b \end{vmatrix}}; \quad [Y] = \frac{\begin{vmatrix} \varepsilon^X_{272}\cdot b & A_{272} \\ \varepsilon^X_{327}\cdot b & A_{327} \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} \varepsilon^X_{272}\cdot b & \varepsilon^Y_{272}\cdot b \\ \varepsilon^X_{327}\cdot b & \varepsilon^Y_{327}\cdot b \end{vmatrix}}$$

$$[X] = \frac{\begin{vmatrix} 0.957 & 3870 \\ 0.559 & 6420 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} 16400 & 3870 \\ 3990 & 6420 \end{vmatrix}} = \frac{(0.957)(6420) - (3870)(0.559)}{(16400)(6420) - (3870)(3990)} = 4.43\cdot 10^{-5}\, M$$

$$[Y] = \frac{\begin{vmatrix} 16400 & 0.957 \\ 3990 & 0.559 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} 16400 & 3870 \\ 3990 & 6420 \end{vmatrix}} = \frac{(16400)(0.559) - (3990)(0.957)}{(16400)(6420) - (3870)(3990)} = 5.95\cdot 10^{-5}\, M$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Exemplul 65. Se înregistrează spectrele în ultraviolet al orto- și para-cresolului. O probă cu volumul de 5.00 mL care conține cei doi compuși, se dizolvă și se diluează cu 50 mL izooctan. Această soluție are absorbanța 0.716 la λ = 264 nm și 0.318 la λ = 272 nm. O soluție cu concentrația 4.63 10^{-4} M de o-cresol are absorbanța de 0.730 la λ = 264 nm și 0.178 la λ = 272 nm. Dacă toate măsurătorile se fac într-o celulă de 1 cm, să se calculeze concentrațiile celor doi izomeri în probă.

Rezolvare:

Absorbanța probei la λ = 264 nm, va fi:

$$A_{264} = \varepsilon^{o}_{264}\, b[\text{orto}] + \varepsilon^{p}_{264}\, b[\text{para}] \qquad (1)$$

iar la λ = 272 nm va fi:

$$A_{272} = \varepsilon^{o}_{272}\, b[\text{orto}] + \varepsilon^{p}_{272}\, b[\text{para}] \qquad (2)$$

Absobtivitățile molare ale celor doi izomeri la cele două lungimi de undă pot fi calculate utilizând legea Bouguer-Lambert-Beer astfel:

la λ = 264 nm:

$0.730 = \varepsilon^{o}_{264}$ (1.00 cm) (4.63 10^{-4} M), rezultă

$\varepsilon^{o}_{264} = 1577$ L mol^{-1} cm^{-1}

$0.548 = \varepsilon^{p}_{264}$ (1.00 cm) (4.63 10^{-4} M) rezultă

$\varepsilon^{p}_{264} = 1184$ L mol^{-1} cm^{-1}

iar la λ = 272 nm:

$0.178 = \varepsilon^{o}_{272}$ (1.00 cm) (4.63 10^{-4} M) rezultă:

$\varepsilon^{o}_{272} = 384$ L mol^{-1} cm^{-1}

$0.433 = \varepsilon^{p}_{272}$ (1.00 cm) (4.63 10^{-4} M)

$\varepsilon^{p}_{272} = 935$ L mol^{-1} cm^{-1}

Rezolvând sistemul format din ecuațiile (1) și (2) se obține:

$C_{o\text{-cresol}} = 2.87\ 10^{-4}$ M

$C_{p\text{-cresol}} = 2.22\ 10^{-4}$ M

Exemplul 66. Se presupune că substanța A poate fi titrată spectrometric cu titrantul T și va conduce la produsul P, iar fiecare substanță absoarbe numai în regiunea spectrală menționată mai jos:

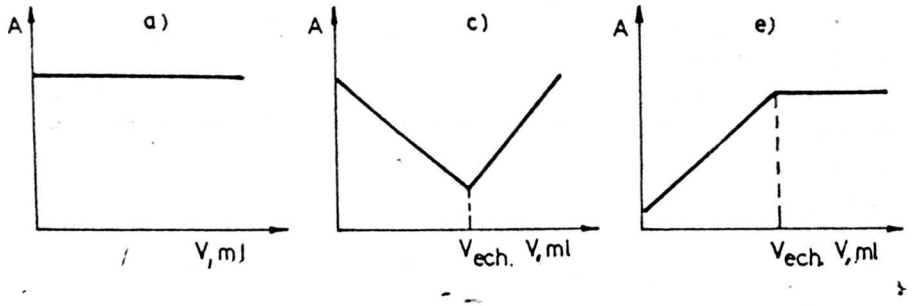
Substanța	λ la care absoarbe, nm
A	275 - 450
T	400 - 600; 700 - 800
P	250 - 325; 500 - 700

Să se schițeze forma generală a curbei de titrare (absorbanță în funcție de volumul de titrant adăugat dacă absorbanța se măsoară la fiecare din

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

următoarele lungimi de undă (se presupune că absorbtivitatea molară a substanțelor absorbante este aceeași la aceste lungimi de undă: a) 300 nm; b) 375 nm; c) 425 nm; d) 550 nm; e) 650 nm; f) 750 nm.

Rezolvare:



Exemplul 67. Ionul metalic M^{z+} și ligandul L formează complexul $[ML^{z+}]$. La lungimea de undă a maximului de absorbție al complexului, unde ionul metalic M^{z+} și ligandul nu absorb, absorbanța soluției (1), care are $C_M = 3\ 10^{-4}$ M și $C_L = 2.48\ 10^{-4}$ M este egală cu cea a soluției (2), care are $C_M = 2.8\ 10^{-4}$ M și $C_L = 2.62\ 10^{-4}$ M. Să se calculeze constanta de instabilitate a complexului

Rezolvare:

Se notează cu $y = [ML^{z+}]$ în soluțiile (1) și (2)

$$K_{inst} = \frac{[M^{z+}][L]}{[ML^{z+}]} = \frac{(3.6\cdot10^{-4})(2.48\cdot10^{-4} - y)}{y}$$

dar $y = 2.412\cdot10^{-4} M$ (vezi exemplul 69), deci

$$K_{inst} = \frac{(3.6\cdot10^{-4} - 2.412\cdot10^{-4})(2.48\cdot10^{-4} - 2.412\cdot10^{-4})}{2.412\cdot10^{-4}}$$

$$K_{inst} = 3.3\cdot10^{-6}$$

Exemplul 68. Spectrul de absorbție obținut pentru complexul Bi(III)-tiouree prezintă un maxim la $\lambda = 470$ nm și cel obținut pentru complexul

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Bi(III)-EDTA la λ = 265 nm. Să se deducă forma curbei de titrare spectrometrică a :

a) Bi cu tiouree la λ = 470 nm;

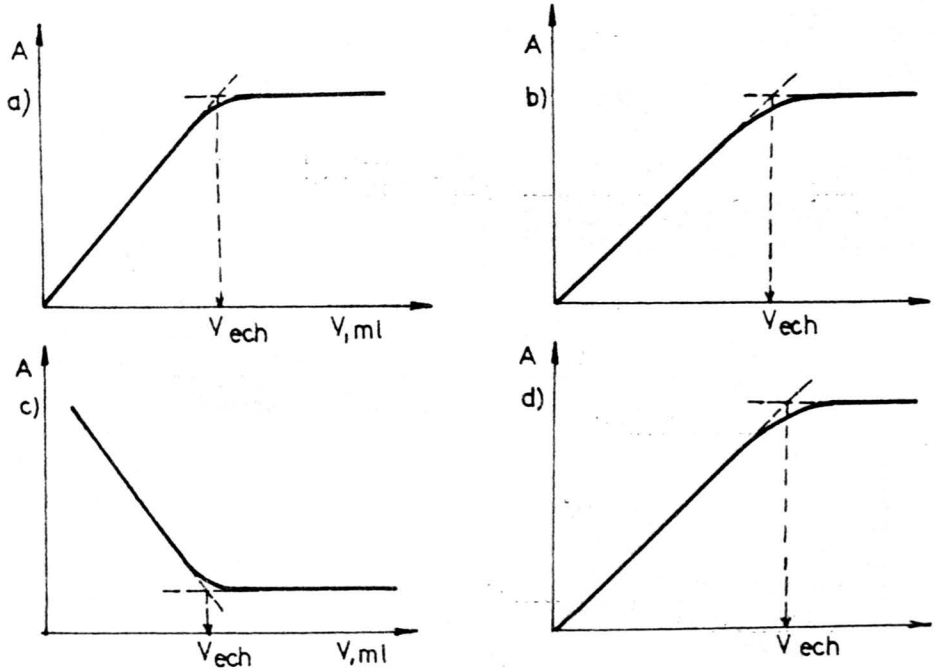
b) Bi cu EDTA la λ = 265 nm;

c) sistemului Bi(III)-tiouree cu EDTA la λ = 470 nm. Reacția fiind:

$$Bi(Tiou)_6^{3+} + H_2Y^{2-} \rightarrow BiY^- + 6Tiou + 2H^+$$

d) reacției de la punctul c) la λ = 265 nm.

Rezolvare:



Exemplul 69. Ionul metalic M^{z+} și ligandul L formează complexul colorat $[ML]^{z+}$. Soluția (1), în care C_M = 4 10^{-4} M și C_L = 3.12 10^{-4} M are absorbanța A_1 = 0.375 egală cu cea a soluției (2) care are C_M = 6 10^{-4} M și C_L = 3.04 10^{-4} M. Toate măsurătorile au fost efectuate la λ = 550 nm, la care numai complexul absoarbe, într-o celulă cu grosimea de strat

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

absorbant b = 1 cm. Să se calculeze absorbtivitatea molară ε_{550} și constanta de instabilitate a complexului.

Rezolvare:

Se notează cu y = $[ML^{z+}]$ în soluțiile (1) și (2), caz în care pentru soluția (1) $[M^{z+}] = C^1_M - y$ și $[L] = C^1_L - y$, iar pentru soluția (2) $[M^{z+}] = C^2_M - y$ și $[L] = C^2_L - y$. Se poate scrie:

$$K_{inst} = \frac{[M^{z+}][L]}{[ML^{z+}]} \Leftrightarrow \frac{(C^1_M - y)(C^1_L - y)}{y} = \frac{(C^2_M - y)(C^2_L - y)}{y}$$

$$\frac{(4\cdot10^{-4} - y)(3.12\cdot10^{-4} - y)}{y} = \frac{(6\cdot10^{-4} - y)(3.04\cdot10^{-4} - 3\cdot10^{-4})}{y}$$

de unde $y = 3\cdot10^{-4}\ M$

$A = \varepsilon_{550}\cdot b\cdot C_{ML^{z+}}$, deci $\varepsilon_{550} = 1250\ L\cdot mol^{-1}\cdot cm^{-1}$

$$K_{inst} = \frac{(C^1_M - y)(C^1_L - y)}{y} = \frac{(4\cdot10^{-4} - 3\cdot10^{-4})(3.12\cdot10^{-4} - 3\cdot10^{-4})}{3\cdot10^{-4}} = 4\cdot10^{-6} \quad \text{sau}$$

$$K_{inst} = \frac{(C^2_M - y)(C^2_L - y)}{y} = \frac{(6\cdot10^{-4} - 3\cdot10^{-4})(3.04\cdot10^{-4} - 3\cdot10^{-4})}{3\cdot10^{-4}} = 4\cdot10^{-6}$$

Exemplul 70. Ionul metalic M^{z+} și ligandul L formează un complex colorat de forma $[ML_3]^{z+}$. Un volum de 10 mL soluție alicotă de M^{z+} cu concentrația 2 10^{-5} M este amestecat cu 10 mL de ligand cu concentrația 10^{-4} M și soluția astfel rezultată prezintă o transmitanță T = 36.728%. Atunci când 10 mL de soluție alicotă ce conține ionul metalic M^{z+} la o concentrație de 10^{-5} M sunt amestecați cu 10 mL soluție de ligand de concentrație 1 M , soluția rezultată are T = 48.417% (situație în care ionul M^{z+} este complexat cantitativ). Toate măsurătorile au fost efectuate la aceeași lungime de undă la care absoarbe numai complexul, într-o celulă cu grosimea de strat b = 10 mm. Să se calculeze constanta de stabilitate a complexului.

Rezolvare:

Deoarece în soluția finală ligandul se află în exces ionul M^{z+} fiind complexat cantitativ, concentrația complexului va fi egală cu concentrația ionilor metalici după amestecare, adică:

$[ML_3]^{z+} = [M^{z+}] = 10\ 1\ 10^{-5}/(10 + 10) = 4\ 10^{-6}$ M rezultă că;

$A = -\log T = \varepsilon\ b\ [ML_3]^{z+}$, $\Rightarrow \varepsilon = 6.3\ 10^4$ L mol^{-1} cm^{-1}

Pe de altă parte, în cealaltă soluție concentrația complexului va fi:

$[ML_3]^{z+} = 10^{-0,36728}/6,3\ 10^{-4} = 8,97\ 10^{-6}$ M

$[M^{z+}] = 10^{-5} - 8,97\ 10^{-6} = 1,03\ 10^{-6}$ M

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$[L] = 5\ 10^{-5} - 3(8,97\ 10\text{-}6)^3 = 2,31\ 10^{-5}$ M și deci

$$\beta_3 = \frac{[ML_3^{z+}]}{[M^{z+}][L]^3} = \frac{8.97\cdot10^{-6}}{1.03\cdot10^{-6}(2.31\cdot10^{-5})^3} = 7.1\cdot10^{14}$$

Exemplul 71. Ionul Cd^{2+} și ligandul L, formează un complex de forma $[ML_4]^{2+}$. O probă alicotă de soluție ce conține Cd^{2+} la o concentrație de 2 10^{-5} M, cu volumul de 10 mL este amestecată cu 10 mL soluție de ligand cu concentrația de 10^{-4} M și soluția rezultată are T = 34,276%. Atunci când 10 mL soluție alicotă de Cd^{2+} cu concentrația 0,75 M este amestecată cu 10 mL soluție de ligand cu concentrația 1 M, ionul Cd^{2+} este complexat total rezultând o soluție care are T' = 30,549%. Toate măsurătorile au fost făcute la aceeași lungime de undă la care numai complexul absoarbe, într-o celulă cu grosimea b = 10 mm. Să se calculeze constanta de instabilitate a complexului.

Rezolvare:

Având în vedere că în a doua situație ionul Cd^{2+} este complexat cantitativ concentrația complexului va fi egală cu concentrația ionului Cd^{2+} după amestecare.

$[ML_4]^{2+} = 2\ 10^{-5}\ 10/(10 + 10) = 1\ 10^{-5}$ M și

A' = -log T' = ε b $[ML_4^{2+}]$, deci

$\varepsilon = 10^{-T}/\ b\ [ML_4^{2+}] = 10^{-030549}/10^{-5} = 51500$ L mol^{-1} cm^{-1}

Pe de altă parte, în cealaltă soluție complexul va avea concentrația:

$[ML_4^{2+}] = 10^{-T'}/b\ \varepsilon = 10^{-0.34276}/1\ 5.15\ 10^{-4} = 9,03\ 10^{-6}$ M

și deci:

$[M^{2+}] = 10^{-5} - 9,03\ 10^{-6} = 0,97\ 10^{-6}$ M

$[L] = 5\ 10^{-5} - 4\ 0,97\ 10^{-6} = 1,388\ 10^{-5}$ M

$$K_{inst} = \frac{[M^{z+}][L]^4}{[ML_4^{2+}]} = \frac{0.97\cdot10^{-6}(1.38\cdot10^{-5})^4}{9.03\cdot10^{-6}} = 4\cdot10^{-21}$$

Exemplul72. Ionul metalic M^{2+} reacționează cu ionul L^-, formând un complex colorat. În vederea determinării formulei complexului, au fost preparate o serie de soluții în care concentrația analitică a ionului M^{2+} a fost 10^{-4} M în toate soluțiile, dar concentrația ligandului era diferită. Astfel au fost obținute următoarele rezultate experimentale, măsurând absorbanța fiecărei soluții la λ = 510 nm (într-o celulă cu grosimea b = 1 cm) unde numai complexul absoarbe.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

C_{ligand}, M	A_{510}	C_{ligand}, M	A_{510}
$0,25\ 10^{-4}$	0,148	$1,50\ 10^{-4}$	0,589
$0,59\ 10^{-4}$	0,294	$1,75\ 10^{-4}$	0,592
$0,75\ 10^{-4}$	0,434	$2,00\ 10^{-4}$	0,594
$1,00\ 10^{-4}$	0,543	$2,50\ 10^{-4}$	0,597
$1,25\ 10^{-4}$	0,580	$3,00\ 10^{-4}$	0,599

a) care este formula complexului?

b) care este absorbtivitatea molară a complexului la $\lambda = 510$ nm?

c) care este valoarea constantei de instabiliate a complexului?

Rezolvare:

a) Datele experimentale obținute sunt prezentate în figura alăturată, din care se poate observa că M^{2+} și L^- reacționează în raport 1:1. Deci formula complexului va fi ML^+

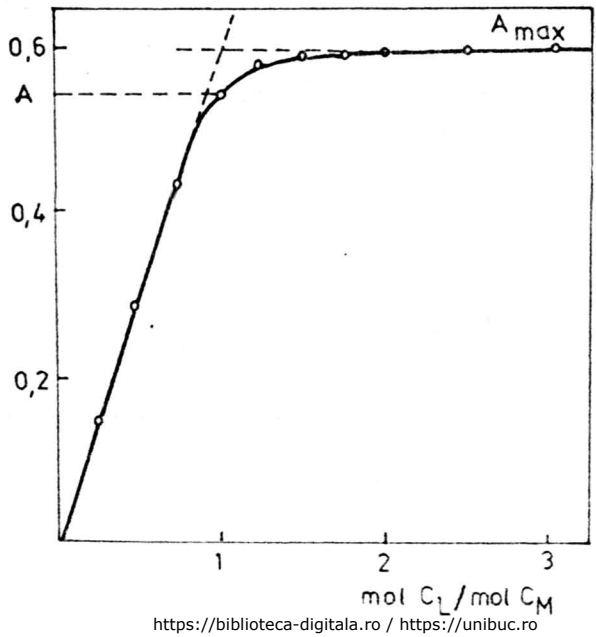
b) Absorbanța A_{max} corespunde complexării cantitative a M^{2+}, deci se obține:

$[ML^+] = 10^{-4}$ M și $\varepsilon_{510} = 0,599/10^{-4} = 5990$ L mol^{-1}cm^{-1}

$[ML^+] = (A/A_{max})\ C$

$[M^{2+}] = [L^-] = C - [ML^+] = C - (A/A_{max})\ C = C[1 - (A/A_{max})]$

$$K_{inst} = \frac{[M^{2+}][L^-]}{[ML^+]} = \frac{[1-(0.543/0.599)]^2 \cdot 10^{-4}}{0.543/0.599} = 9.6 \cdot 10^{-7}$$



https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

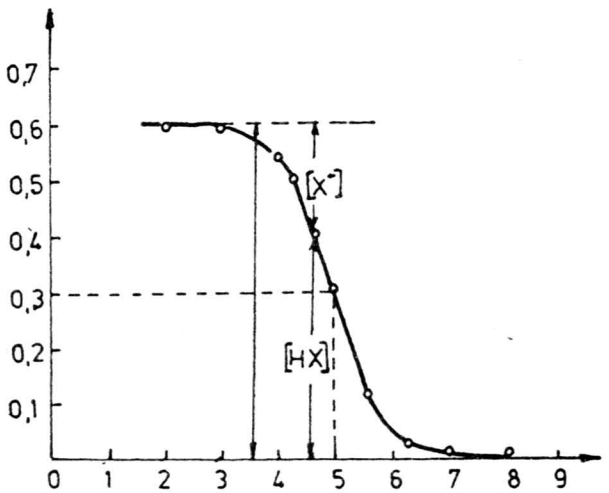
Exemplul 73. Determinarea spectrofotometrică a constantei de disociere a unui indicator acido-bazic HX a fost realizată după cum urmează: unei cantități cunoscute de indicator (aceeași de fiecare dată) i se adaugă separat o serie de soluții tampon și se măsoară la λ = 530 nm, unde numai forma acidă (HX) a indicatorului absoarbe. Au fost obținute următoarele date experimentale:

pH	A_{530}	pH	A_{530}
2,00	0,599	5,60	0,120
3,00	0,594	6,30	0,029
4,00	0,545	7,00	0,006
4,30	0,500	8,00	0,001
4,70	0,400		

Să se calculeze constanta de disociere a indicatorului.

Rezolvare:

pK_{HX} poate fi determinat din reprezentatrea grafică A = f(pH). Când $[X^-] = [HX]$, se obține $pH = pK_{HX}$



$$\frac{[X^-]}{[HX]} = \frac{A_{max} - A}{A - A_{min}} = 1 \quad \text{sau} \quad A = \frac{A_{max} - A_{min}}{2}$$

Din reprezentarea grafică rezultă că A = (0,599 - 0,001)/2 = 0,300 la pH = 5,00, deci pK_{HX} = pH = 5,00. Rezultă că $K_a = 1\ 10^{-5}$. De notat că rezultatul putea fi obținut ușor folosind ecuația:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$pK_{NHX} = pH - \log\frac{A_{max} - A}{A - A_{min}} = 4.00 - \log\frac{0.599 - 0.545}{0.545 - 0.001} = 5.00$$

Exemplul 74. Ionul metalic M^{2+} reacționează cu ionul L^- formând un complex colorat. În vederea determinării formulei complexului, au fost preparate o serie de soluții în care concentrația ionului M^{2+} este 2,5 10^{-4} M, iar concentrația L^- este variabilă. Prin măsurarea absorbanței acestor soluții la lungimea de undă λ = 495 nm, (unde absoarbe numai complexul) într-o celulă cu grosimea de strat b = 1 cm, s-au obținut următoarele date experimentale:

C_{ligand}, M	A_{495}	C_{ligand}, M	A_{495}
0,625 10^{-4}	0,124	3,750 10^{-4}	0,496
1,250 10^{-4}	0,248	5,00 10^{-4}	0,498
1,875 10^{-4}	0,375	6,25 10^{-4}	0,499
2,500 10^{-4}	0,469	1,25 10^{-4}	0,495
3,250 10^{-4}	0,493		

a) care este formula complexului?

b) care este absorbtivitatea molară a complexului la λ = 495 nm?

c) care este constanta de instabilitate a complexului?

Rezolvare:

a) Reprezentarea grafică a datelor experimentale indicate arată că ionul M^{2+} și ionul L^- reacționează în raport molar 1:1, deci formula complexului este ML^+

b) Amax corespunde complexării cantitative a ionului M^{2+}

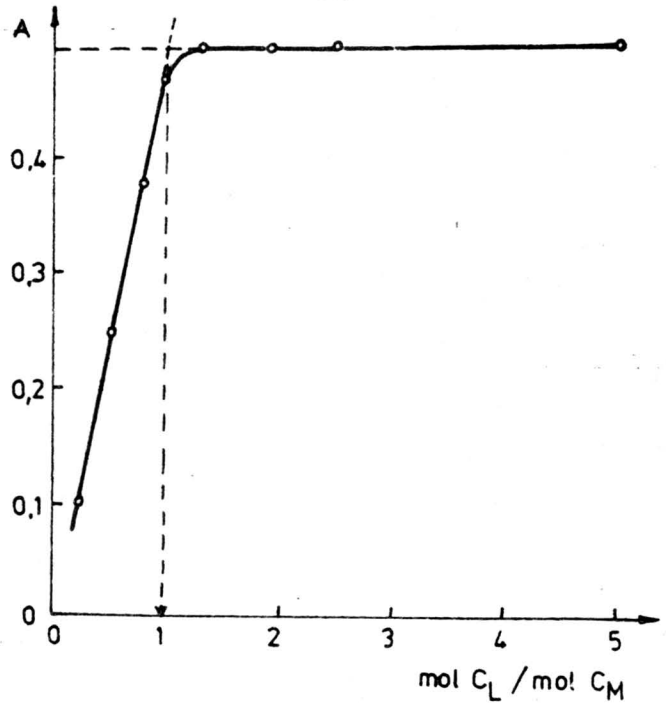
$[ML^+]$ = 2,5 10^{-4} M și ε = 0,499/2,5 10^{-4} = 2000 L mol^{-1} cm^{-1}

$$K_{inst} = \frac{[M^{2+}][L^-]}{[ML^+]} = \frac{[1-(A/A_{max})]}{A/A_{max}} \quad \text{stiind ca:}$$

c) $$[ML^+] = (A/A_{max})\cdot C \quad \text{si} \quad [M^{2+}] = [L^-] = C - [ML^+]\cdot C$$

$$\Rightarrow K_{inst} = \frac{[1-(0.469/0.499)]^2 \cdot 2.5\cdot 10^{-4}}{0.469/0.499}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro



Exemplul 75. Când un exces de naftozarină (un substituient al naftochinonei) este adăugat la o soluție care conține Th, se produce o colorație dată de formarea complexului în care raportul naftozarină:Th este 1:2. Când s-a studiat absorbția luminii la λ = 570 nm și λ= 620 nm, pentru trei concentrații diferite într-o celulă cu grosimea b= 1 cm, au fost obținute următoarele date experimentale:

Conc. Th, M	$13.9\ 10^{-6}$	$34.7\ 10^{-6}$	$55.5\ 10^{-6}$
T%			
λ = 570 nm	62.4	30.9	15.2
T%			
λ = 620 nm	49.6	16.7	5.7

Să se arate că este reprezentată legea Bouguer-Lambert-Beer și să se calculeze valoarea absorbtivității molare a complexului la această lungime de undă.

Rezolvare:

Legea Bouguer-Lambert-Beer arată că atunci când radiația monocromatică traversează un mediu transparent cu grosimea de 1 cm, intensitatea

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

fascicolului incident scade exponențial atunci când concentrația mediului absorbant crește în progresie aritmetică, adică:

$$I_t = I_o\, e^{-kC} \qquad (1)$$

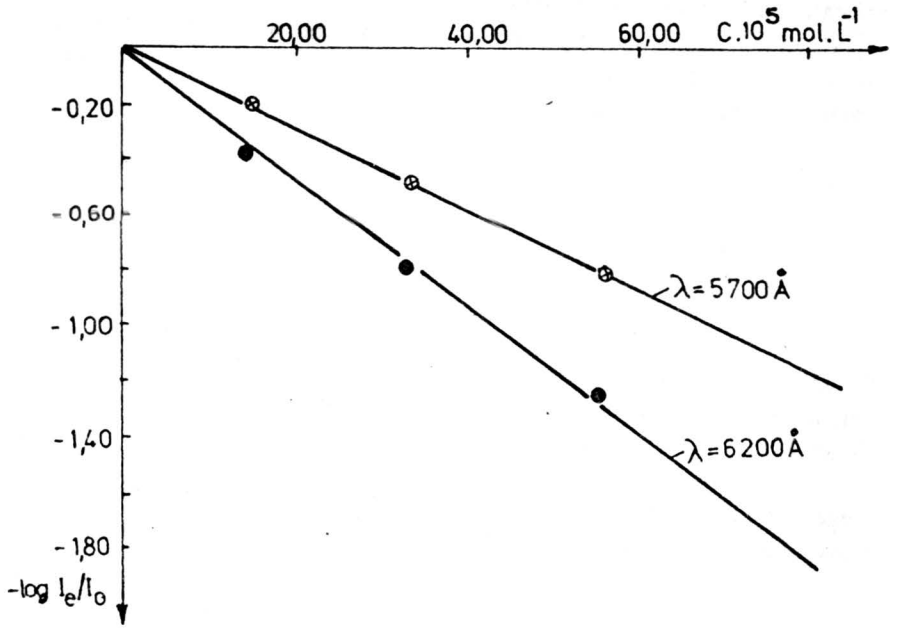
unde Io este intensitatea radiației incidente și It este intensitatea radiației transmise, C este concentrația mediului absorbant (exprimată în M) și k este o constantă. Rearanjând ecuația (1) și trecând la logaritmi, se obține:

$$\log (I_t/I_o) = -kC/2.303 \qquad (2)$$

Ecuația (2) este o relație liniară între log (I_t/I_o) și C, dreapta corespunzătoare trecând prin origine. Raportul I_t/I_o este denumit transmisie. În figura alăturată este reprezentat log(1/T) în funcție de C thoriului, pentru λ = 570 nm și λ = 620 nm.

Conc. Th, M	$13.9\ 10^{-6}$	$34.7\ 10^{-6}$	$55.5\ 10^{-6}$
$\log(I_t/I_o)$ λ = 570 nm	-0.2068	-0.5100	-0.8182
$\log(I_t/I_o)$ λ = 620 nm	-0.3045	-0.7773	-1.2441

În ambele cazuri se obține o bună dependență liniară ce trece prin origine, ceea ce dovedește respectarea legii Bouguer-Lambert-Beer.



https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Panta fiecărei drepte este -k/2,303, unde k/2,303 este absorbtivitatea molară. Astfel:

$$\lambda = 570nm$$

$$-\frac{k}{2.303} = -\frac{0.8182}{55.5 \cdot 10^{-6}} \Rightarrow \frac{k}{2.303} = 14740 L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$$

$$\lambda = 620nm$$

$$-\frac{k}{2.303} = -\frac{1.2441}{55.5 \cdot 10^{-6}} \Rightarrow \frac{k}{2.303} = 22420 L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$$

În concluzie legea Beer este respectată la ambele lungimi de undă și absorbtivitățile molare au valorile calculate mai sus.

Exemplul 76. Dacă electronul atomului de hidrogen a fost excitat pe nivelul de energie corespunzător (10,2 eV), care este lungimea de undă a liniei emise când atomul revine la starea fundamentală ?
(1 eV = 1,6 10^{-19} J)

Rezolvare:

Conform teoriei cuantice a lui Bohr, liniile spectrale rezultă când un electron trece de pe un nivel de energie pe altul. Când un electron trece de pe un nivel energetic marcat (E_2) pe un nivel energetic inferior (E_1), atomul emite o cuantă de energie a cărei frecvență (ν) este dată de ecuația:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu = h\, c/\lambda$$

unde h este constanta lui Planck, c este viteza luminii și λ este lungimea de undă a radiației.

$$\Delta E = 10.2 \text{ eV} = 10,2\ 1,6\ 10^{-19} \text{ J}$$

$$\lambda = \frac{6,624 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^{6}}{10,2 \cdot 1,6 \cdot 10^{-19}} = 121,8 \cdot 10^{9} m$$

Lungimea de undă a liniei emise, când atomul revine la starea sa fundamentală este λ = 121 nm.

Exemplul 77. Lungimea de undă a primei linii dintr-o anumită serie spectrală din spectrul atomic al hidrogenului este λ = 656,3 nm. Care este această serie ? (RH = 1,09678 107 m).

Rezolvare:

Forma generală a formulei lui Balmer pentru hidrogen este:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) \qquad (1)$$

unde λ este lungimea de undă a liniei din spectru, ν, este numărul de undă, RH este constanta lui Rydberg, iar n_1 și n_2 sunt numere întregi. Valoarea lui n_1 este fixă pentru o serie dată. Astfel, 1 este pentru seria Lyman, 2 pentru seria Balmer, 3, pentru Pachen, etc..., iar n_2 pentru o anumită serie ia valorile consecutive $n_2 = n_1 + 1$. Asfel, lungimea de undă cea mai lungă este obținută prin:

$$\frac{1}{\lambda} = R_H\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{(n_1+1)^2}\right) \qquad (2)$$

Pentru seria Lyman $n_1 = 1$, și dacă se substituie această valoare a lui n_1 în ecuația (2), $L_{Hs} = R_{Hs}$ când linia face parte din seria Lyman

$$\frac{1}{656,3\cdot 10^{-9}} = 1,09678\cdot 10^7\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{(n_1+1)^2}\right)$$

adică

$$\frac{1}{656,3\cdot 10^{-9}} = 1,09678\cdot 10^7\left(\frac{1}{1} - \frac{1}{\lambda}\right)$$

$1,524\ 106 \neq 8,26\ 10^6$

Așadar, linia nu aparține seriei Lyman. Pentru seria Balmer $n_1 = 2$ și înlocuind în ecuația (2) rezultă:

$1,524\ 10^6 = 1,09678\ 10^7(1/4 - 1/9) = 1,523\ 10^6$

Concordanța între L.H.S și R.S.H. este suficientă pentru a considera linia din seria Balmer.

Exemplul 78. Un fascicol paralel de radiație monocromatică este incident normal pe o rețea de difracție plană a cărei constantă este egală cu 10 μm. Imaginea de interferență-difracție se obține pe un ecran așezat în planul focal al unei lentile convergente cu distanța focală de 0,25 m. Cunoscând lungimea de undă a radiației optice monocromatice, egală cu 650 nm, să se calculeze:

a) unghiul de difracție corespunzător maximului luminos de ordinul al doilea;

b) distanța pe ecran dintre poziția maximului luminos central și poziția maximului luminos de ordinul întâi;

c) numărul total de maxime luminoase care se pot forma;

d) puterea de rezoluție a rețelei.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Rezolvare:

a) $\sin\alpha = k\lambda/l = [(2\ 650\ nm)/104\ nm]\ 0{,}130$

b) $y = f\ tg\alpha \approx f\ \sin\alpha = 0{,}25\ m\ 0{,}26 = 6{,}25\ cm$

c) $K_{max} = 2k_{max} + 1 = 15 + 15 + 1 = 31$

Nu toate aceste maxime se pot observa, deoarece intensitatea luminoasă scade foarte mult cu creșterea ordinului de difracție.

d) $R = \lambda/\Delta\lambda = K\ N = 31\ 10^5 = 3100000$

Exemplul 79. O radiație electromagnetică din vid incidentă pe o prismă optică cu $n = 3^{1/2}$, sub unghiul $i = 60^o$, parcurge prisma pe drumul deviației minime. Să se determine:

a) valoarea unghiului de refracție;

b) valoarea unghiului de deviație minimă;

c) sinusul unghiului minim de incidență pe suprafața prismei, pentru care fascicolul mai poate emerge din prismă.

Rezolvare:

a) $\sin i = n \sin r;\quad r = 30^o$

b) $\delta_{min} = 60^o;$

c) $\sin i_{min} = 0{,}720$

Exemplul 80. Fenomenul de dispersie arată că indicele de refracție absolut al unui mediu transparent depinde de frecvența radiației optice. Pentru calcularea indicelui de refracție absolut al aerului aflat în condiții normale de presiune și temperatură în funcție de lungimea de undă λ_0 a unei radiații monocromatice în vid, s-a propus relația:

$$n_a = 1{,}000064328 + \frac{0{,}294981}{14600 - \frac{10^8}{\lambda_0^2}} + \frac{0{,}25540}{41000 - \frac{10^9}{\lambda_0^4}}$$

unde lungimea de undă se exprimă în nm. Folosind această relație să se calculeze:

a) indicii de refracție absoluți ai aerului pentru radiațiile cu lungimile de undă egale cu: 700 nm, 600 nm, 500 nm și 400 nm;

b) lungimile de undă în aer;

c) variațiile relative ale lungimilor de undă.

Rezolvare:

Rezultatele care se obțin se pot sistematiza astfel:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

λ_o, nm	700	600	500	400
a)				
n_o	1,000091374	1,000091606	1,000092004	1,0000927854
b)				
λ, nm	699,936	599,945	499,954	399,963
c)				
$\Delta\lambda/\lambda$	9,143 10-5	9,167 10-5	9,200 10-5	9,250 10-5

Indicele de refracție al aerului crește cu scăderea lungimii de undă a radiației optice, ceea ce confirmă datele experimentale privitoare la variația indicelui de refracție al unui mediu optic cu lungimea de undă. Diferențele foarte mici dintre lungimile de undă ale radiației în vid și în aer, pentru o frecvență dată, ne permit ca în toate cazurile în care sunt implicate măsurări radiometrice sau fotometrice, a căror precizie este de aproximativ 2%, să considerăm că cele două lungimi de undă de radiație optice, în vid și în aer, sunt egale.

Exemplul 81. O metodă pentru determinarea masei moleculare a unei baze organice, asemenea aminelor, se bazează pe conversia acestora în săruri de tip picrat prin tratare cu 2,4,6-trinitrofenol (M = 229,11), conform reacției:

$$R\text{-}NH_2 + HOC_6H_2(NO_2)_3 \Leftrightarrow R\text{-}NH_3^{+}\text{-}OC_6H_2(NO_2)_3$$

Pentru determinmarea masei moleculare a unei amine, 0,0302 g din sarea picrat a acesteia au fost dizolvate în 100 mL apă distilată, obținându-se soluția (1). 2 mL probă alicotă din soluția (1) se diluează la 100 mL, obținându-se soluția (2). Absorbanța soluției (2) este A = 0,270 într-o celulă cu grosimea de strat b = 1 cm la λ = 320 nm unde absoarbe picratul (ε_{320} = 1,35 10^4 L mol^{-1} cm^{-1}). Să se calculeze masa molară a aminei.

Rezolvare:

Dacă masa molară a sării de tip picrat a aminei este M' și C este concentrația soluției (2), pe baza ecuației (3.19), avem:

$$C = \frac{0,270}{1,00 \cdot 1,35 \cdot 10^4} = 2 \cdot 10^{-5}\, M$$

În urma diluției concentrația soluției (1) este C_1 = 50 C = 50 2 10^{-5} = 10^{-3} M. Și atunci

$$\frac{0.0302}{(M + 229.11) \cdot 0.1} = 10^{-3}$$

Rezolvând această ecuație se obține M = 73

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Exemplul 82. Absorbanța soluției B, 0.1 M în NaX și 1 M în NaOH dată numai de ionul X^-, este 0,279, în timp ce absorbanța soluției D, 0,02 M în HX, este 0,138 în aceeași celulă și la aceeași lungime de undă. Să se calculeze constanta de disociere a acidului HX.

Rezolvare:

Considerăm că C_1 și C_2 sunt concentrațiile ionului X^- în soluțiile B și respectiv D. Atunci C_1 = 0.1 M (acidul HX total disociat deoarece soluția este puternic alcalină) și $C_2 = [X^-]$. Conform ecuației (3.19), se vor obține ecuațiile:

$$0.276 = \varepsilon\, b\, C_1 = \varepsilon\, b\, 0.1$$

$$0.138 = \varepsilon\, b\, C_2 = \varepsilon\, b\, [X^-]$$

Împărțind aceste ultime două ecuații membru cu membru se obține pentru $[X^-] = 0.05$ M. Prin urmare, [HX] = 0.200 - 0.500 = 0.150 M și deci

$$K_a = \frac{[H^+][X^-]}{[HX]} \cong \frac{[X^-]^2}{[HX]} = \frac{(0.050)^2}{0.150} = 0.0167$$

Exemplul 83. Molecula nedisociată a unui indicator acido-bazic HX are absorbtivitatea 500 L mol^{-1} cm^{-1} la λ = 440 nm, unde ionul X^- nu absoarbe. Ionul X^- are o absorbtivitate molară egală cu valoarea de 250 L mol^{-1} cm^{-1} la λ = 650 nm, unde molecula HX nu absoarbe. Absorbanța unei soluții apoase de indicator este A_{440} = 0,398 și A_{650} = 0,316, într-o celulă cu grosimea de strat b = 1 cm. Constanta de disociere a indicatorului are valoarea $K_d = 2{,}50\ 10^{-5}$. Să se calculeze pH-ul soluției apoase considerate.

Rezolvare:

Se poate scrie:

$$A_{660} = -\log 0.316 = 0.500 = 250\ 1\ [X^-],$$

$$[X^-] = 2{,}00\ 10^{-4}\ M$$

$$A_{440} = -\log 0.396 = 0.400 = 500\ 1\ [HX],$$

$$[HX] = 8{,}00\ 10^{-4}\ M$$

Substituind valorile lui K_a, $[X^-]$ și [HX] în expresia constantei de disociere a indicatorului, avem:

$$2{,}50 \cdot 10^{-5} = \frac{[H^+] \cdot 2{,}00 \cdot 10^{-3}}{8{,}00 \cdot 10^{-4}} \Rightarrow [H^+] = 10^{-5}\,M$$

$$pH = 5.00$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Exemplul 84. Doi ioni colorați M și L, formează complexul colorat ML (sarcinile se omit pentru simplitate), care absoarbe la λ = 525 nm și are absorbtivitatea molară ε_{525} = 100 L mol^{-1} cm^{-1} și o constantă de instabilitate egală cu 1 10^{-4} M. Care va fi absorbanța soluției X, preparate prin amestecarea unor volume egale de soluții 0,002 M de M și L, într-o celulă cu grosimea b =1 cm la λ = 525 nm.

Rezolvare:

Concentrațiile inițiale ale ionilor M și L în soluția X (înaintea formării complexului) sunt egale cu 0,001 M. Se presupune că după ce se stabilește echilibrul [M] = [L] = y, după care [ML] = 0,001 - y. Deci rezultă:

$$1 \cdot 10^{-4} = \frac{[M][L]}{[ML]} = \frac{y^2}{0.001 - y} \quad \text{sau}$$

$$y = 2{,}70 \cdot 10^{-4}\, M = [M] = [L]$$

$$[ML] = 0{,}001 - 0{,}00027 = 7{,}3 \cdot 10^{-4}\, M$$

$$\Rightarrow A = 1{,}10 \cdot 10^{-3} \cdot 1 \cdot 7{,}3 \cdot 10^{-4} = 0{,}803$$

Exemplul 85. În vederea determinării spectrometrice a ionului incolor M, acesta reacționează cu un reactiv complexant (incolor) L și se obține parțial complexul colorat ML, care are constanta de formare K_f. Să se arate că absorbanța A este proporțională cu concentrația totală (analitică) C_M.

Rezolvare:

Deoarece ligandul L se află în exces mare față de M, [L] rămâne practic constantă. Se pot scrie relațiile

$$A = \varepsilon\, b\, [ML] \qquad (a)$$

$$C_M = [ML] + [M] \qquad (b)$$

$$K_f = [ML]/[M][L] \qquad (c)$$

Combinând relațiile (b) și (c), și (a) și (d) se obține:

$$C_M = [ML] + \frac{[ML]}{K_f[L]} = [ML]\left(1 + \frac{1}{K_f[L]}\right)$$

$$A = \frac{\varepsilon \cdot b \cdot C_M}{1 + 1/K_f \cdot [L]}$$

Exemplul 86. Pe durata determinării formulei ionului complex $[Fe(1,10\text{-fenantrolină})_n]^{2+}$, care se formează prin reacția ionului Fe^{2+} cu 1,10-fenantrolină, prin metoda variațiilor continue au fost obținute următoarele

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

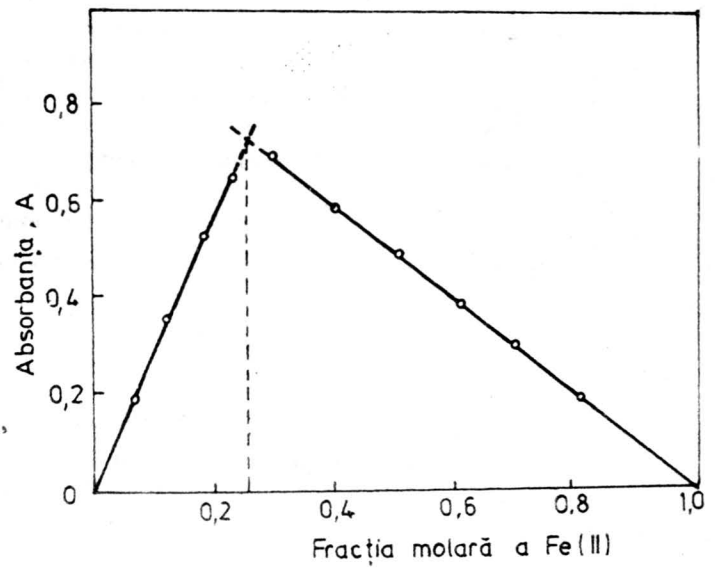
date experimentale, când a fost măsurată absorbanța la λ = 510 nm într-o celulă cu grosimea de strat b = 1 cm.

Fracția molară Fe(II)	Absorbanța	Fracția molară Fe(II)	Absorbanța
0,06	0,177	0,40	0,583
0,12	0,347	0,50	0,486
0,18	0,520	0,60	0,388
0,22	0,637	0,70	0,293
0,28	0,699	0,80	0,194

a) să se reprezinte grafic absorbanța ca o funcție de fracția molară a Fe(II);
b) să se calculeze valoarea lui n (numărul de coordinare al Fe(II), prin extrapolarea porțiunilor liniare ale curbei);
c) să se calculeze absorbtivitatea molară a complexului la λ = 510 nm.
Suma constantă a conc. Fe(II) și 1,10-fenantrolinei este 2,64 10^{-4} M.

Rezolvare:

a) reprezentarea grafică a variației absorbanței soluției ca o funcție de fracția molară a Fe(II) este prezentată în figura alăturată;
b) din figura alăturată se poate observa că n = (1,0 - 0,25)/0,25 = 3,00



https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

c) maximul absorbanței complexului, obținut prin extrapolarea porțiunilor liniare ale curbei Job, este 0,724 și corespunde la o concentrație a complexului de 2,64 10^{-4} /4 = 6,60 10^{-5} M. Prin urmare absorbtivitatea molară a complexului la λ = 510 nm este egală cu:

$$\varepsilon_{510} = 0{,}724/(1{,}00\ 6{,}60\ 10^{-5}) = 11000\ \text{L mol}^{-1}\ \text{cm}^{-1}$$

Exemplul 87. Să se calculeze constanta de disociere K_{HX} a indicatorului HX, pe baza următoarelor date, care au fost obținute cu aceeași concentrație analitică a indicatorului C_{HX}, la aceeași lungime de undă (λ_{X^-}), și în aceeași celulă. Absorbanța a fost 0,165 pentru o soluție de indicator în HCl 0,1 M, 0,720,pentru o soluție de indicator în NaOH 0,1 M și 0,372 pentru o soluție de indicator într-o soluție tampon la pH = 7,88.

Rezolvare:

Pentru indicatorul acido-bazic HX, care este un acid organic slab se poate scrie ecuația:

$$pH = pK_{HX} - \log\frac{[HX]}{[X^-]} \qquad \text{(a)}$$

$$pH = pK_{HX} - \log\frac{[HX]}{[X^-]} \text{ sau } \log\frac{[X^-]}{[HX]} = pH - pK_{HX}$$

Molecula nedisociată HX prezintă o culoare diferită de cea a anionului X^- O reprezentare grafică a $\log([X^-]/[HX])$ în funcție de pH dă o linie dreaptă, a cărei pantă este +1, care intersectează ordonata la $-pK_{HX}$, și axa pH-ului într-un punct în care $\log([X^-]/[HX]) = 0$, care este un punct unde pH = pK_{HX}. Valoarea raportului $[X^-]/[HX]$ este determinabilă spectrofotometric după cum urmează: se prepară o serie de soluții care conțin aceeași cantitate de indicator, la diferite valori ale pH-ului (mai mari sau mai mici decât pK_{HX}). Absorbanța acestora este măsurată la o anumită lungime de undă, la $\lambda_{X^-,max}$ și decât absorbanța A_{X^-} este reprezentată ca o funcție de pH. Din această reprezentare rezultă că:

$$\frac{[X^-]}{[HX]} = \frac{A - A_{max}}{A_{max} - A}$$

unde A_{max} este absorbanța lui X^- (într-o soluție cu pH foarte ridicat), A_{min} este absorbanța lui HX (într-o soluție cu pH foarte coborât), iar A este absorbanța unui amestec de X^- și HX (într-o soluție al cărui pH are o valoare intermediară)

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Valoarea lui pK_{HX} poate fi calculată astfel din ecuația:

$$pK_{HX} = 7,88 - \log\frac{0,372-0,165}{0,720-0,372} = 8,11 \Rightarrow K_{HX} = 10^{-8,11} = 7,8\cdot10^{-9}$$

Exemplul 88. Constanta de disociere a indicatorului acido-bazic HI are valoarea $K_a = 5,4\ 10^{-7}$ la temperaturi obișnuite. Valorile absorbanței pentru soluții de indicator cu concentrația de $5\ 10^{-4}$ M în mediu puternic acid și puternic bazic, într-o celulă cu grosimea de strat b = 1 cm, sunt prezentate în tabelul alăturat:

	Absorbanța	
λ, nm	pH = 1,00	pH =13,00
440	0,401	0,067
470	0,447	0,050
480	0,453	0,050
485	0,454	0,052
490	0,452	0,054
505	0,443	0,073
535	0,390	0,170
555	0,342	0,342
570	0,303	0,515
585	0,263	0,648
600	0,226	0,764
615	0,195	0,816
625	0,176	0,823
635	0,160	0,816
650	0,137	0,763
680	0,097	0,588

a) să se precizeze culoarea formei acide a indicatorului;
b) ce filtru de culoare va fi potrivit pentru analiza fotometrică a indicatorului într-un mediu puternic acid ?
c) ce lungime de undă va fi potrivită pentru analiza spectrometrică a indicatorului sub forma sa bazică;
d) care va fi absorbanța soluției pentru o concentrație de 10^{-4} M a indicatorului în forma sa alcalină, când este măsurată la λ = 590 nm, într-o celulă cu grosimea de strat de b = 2,5 cm ?
e) la ce lungime de undă absorbanța indicatorului este independentă de pH?

Rezolvare:

a) galben; b) albastru; c) λ = 625 nm; A = 0,344; e) λ = 555 nm.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Exemplul 89. Constanta de disociere a unui indicator acido-bazic, HX, este $K_a = 2,5\ 10^{-6}$. Următoarele valori ale absorbanței au fost măsurate pentru soluții cu concentrația $2,5\ 10^{-4}$ M indicator în soluții puternic acide și puternic bazice, măsurate într-o celulă cu b = 1 cm.

a) ce lungime de undă va fi potrivită pentru determinarea indicatorului: (1) în soluții puternic acide; (2) în soluții puternic bazice;

b) ce valoare va avea absorbanța pentru o soluție cu concentrația $8\ 10^{-5}$ M de indicator în forma bazică (X^-) la $\lambda = 570$ nm într-o celulă cu b = 5 cm.

c) la ce lungime de undă absorbanța unei soluții de indicator va fi independentă de pH ?

	Absorbanța, A	
λ, nm	pH = 1,00	pH = 13,00
460	0,210	0,025
470	0,217	0,025
480	0,220	0,026
490	0,225	0,026
495	0,227	0,028
500	0,223	0,029
510	0,221	0,036
530	0,210	0,096
550	0,192	0,192
560	0,177	0,250
580	0,140	0,320
600	0,110	0,350
610	0,099	0,355
620	0,088	0,349
630	0,076	0,340
650	0,066	0,312
680	0,060	0,260

Rezolvare:

a) Pe baza datelor de absorbție a fost obținut spectrul de absorbție al speciilor X^- și HX din figura alăturată. În mod obișnuit, lungimea de undă λ_{max} este selectată pe platoul maximului de absorbanță în vederea asigurării unei sensibilități maxime. Asemenea lungimi de undă sunt λ = 495 nm și λ = 610 nm pentru soluțiile puternic acide și respectiv puternic bazice.

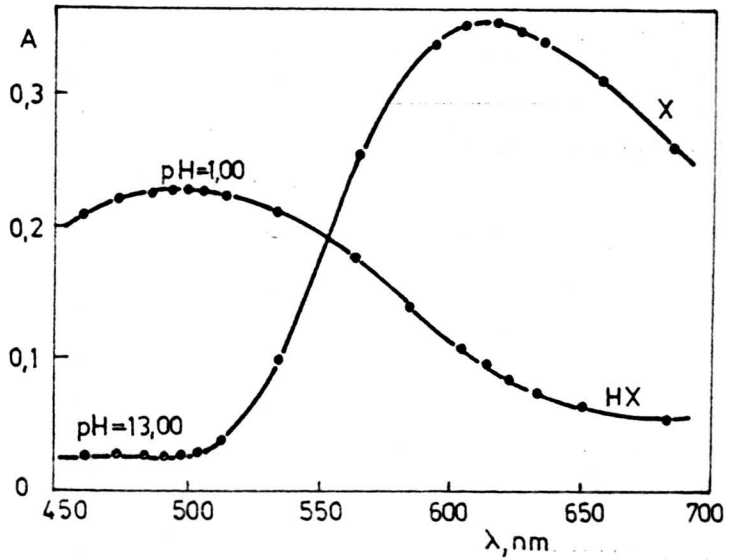
b) Din spectru avem $A_{X^-} = 0,292$ și pentru b = 1,00 cm și $[X^-] = C_{HX} = 2,5\ 10^{-4}$ M. Deci pentru ionul X^- avem:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$\varepsilon_{X^-,\,570} = 0{,}292/(1\ 2{,}5\ 10^{-4}) = 1168$

Astfel pentru b = 5,00 cm și $[X^-] \cong C_{HX} = 8\ 10^{-5}$ M se va obține:

A = 0,467



c) absorbanța va fi independentă de pH la λ = 550 nm, de unde A este aceeași și pentru HX și pentru X^-. Această lungime de undă este denumită punct isosbestic.

Exemplul 90. Să se calculeze eroarea relativă procentuală în evaluarea concentrației (sau a absorbanței), (ΔC/C)100, ca o funcție de transmitanță T, pentru o eroare fotometrică absolută de (ΔT) de 0,01 și să se reprezinte grafic curba corespunzătoare.

Rezolvare:

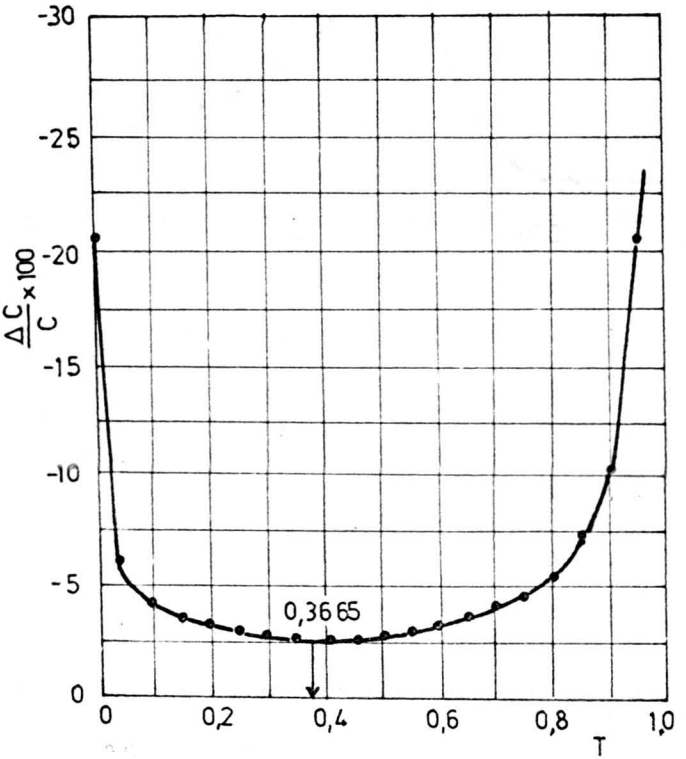
Utilizând ecuația:

$$\frac{\Delta C}{C} = \frac{0{,}4343}{T \log T} \cdot \Delta T$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

T	-(ΔC/C) 100	T	-(ΔC/C) 100
0,01	21,72	0,50	2,89
0,05	6,68	0,55	3,04
0,10	4,34	0,60	3,26
0.15	3,51	0,65	3,57
0,20	3,11	0,70	4,01
0,25	2,69	0,75	4,63
0,30	2,77	0,80	5,60
0,35	2,72	0,85	7,24
0,40	2,73	0,90	10,55
0,45	2,78	0.95	20,52

și reprezentate grafic în figura



https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3. 2. Probleme.

268. Să se calculeze frecvența în hertzi pentru:
a) linia de emisie a sodiului cu $\lambda = 589{,}593$;
b) un maxim de absorbție de la $\lambda = 3{,}12$ μm;
c) linia de emisie din spectru de raze X al potasiului de la $\lambda = 3725$ A;
d) un fascicol de microunde cu $\lambda = 260$ nm.

269. Să se calculeze:
a) numărul de undă și frecvența liniei de emisie a sodiului cu $\lambda = 285{,}283$ nm;
b) frecvența, exprimată în Hz, a unui maxim de absorbție plasat la $\lambda = 289$ n,;
c) lungimea de undă, numărul de undă și energia liniei din spectrul de emisie de raze X al sodiului, a cărei frecvență este $\nu = 1{,}57\ 10^{17}$ Hz; d) numărul de unde (cm^{-1}) al unei microunde emisă cu $\lambda = 255$ cm.

270. Să se completeze următorul tabel:

	λ, nm	λ, A	λ, cm	ν, Hz	ν, cm^{-1}	E, J
a)	280					
b)		3130				
c)			$3\ 10^9$			
d)				$5\ 10^9$		
e)					$6{,}4\ 10^7$	
f)						$6{,}145\ 10^{-17}$

271. Tranziția radiativă a unei anumite molecule se produce la lungimea de undă $\lambda = 550$ μm. Să se calculeze:
a) frecvența exprimată în Hz, corespunzătoare acestei tranziții;
b) numărul de undă ν, exprimat în cm^{-1};
c) energia exprimată în eV, corespunzătoare tranziției.

272. Un laser cu argon prezintă o tranziție radiativă la $\lambda = 5145$ A (verde). Să se exprime această lungime de undă în :
a) Hz; b) cm^{-1}; c) μm; d) eV.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

273. Să se convertească datele de absorbanță, prezentate alăturat obținute pentru o serie de soluții absorbante, în valori de transmitanță și transmitanța procentuală:

a) 0,168
b) 0,936
c) 0,024
d) 0,413
e) 0,798
f) 0,561

274. Să se convertească următoarele date de transmitanță procentuală, obținute pentru o serie de soluții absorbante, în valori de transmitanță și absorbanță:

a) 36,70%
b) 29,40
c) 81,00%
d) 4,39%
e) 64,30%
f) 50,00%

275. Care sunt unitățile de măsură pentru absorbtivitatea molară ε, atunci când concentrația este exprimată în:

a) părți per milion (ppm) ?
b) masă/procent de volum ?
c) grame/litru ?
d) miligrame/mililitru ?

276. Calculând datele cerute (care lipsesc) să se completeze spațiile libere din tabelul următor:

Nr. crt.	Absorbanța A	Absorbtivitatea molară ε	Grosimea stratului, cm	Concentrația
1	0,244	33900	2,00	M
2		6800	1,00	$7,49\ 10^{-5}$ M
3	0,865	3240		$1,78\ 10^{-4}$ M
4	0,473		0.10	$5,61\ 10^{-4}$ M
5		5090	1,00	17,65 ppm (M=360)
6	0,502	11400	1,00	ppm (M=200)
7	0,539	21800	1,00	g/L (M=250)
8	0,749	13500	1,00	μg/L (M=320)

277. O soluție ce cntine $FeSCN^{2+}$ cu concetrația 8,64 ppm are o transmitanță T = 0,295, când este măsurată într-o celulă cu grosimea de

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

strat absorbant b = 1 cm, la λ = 580 nm. Să se calculeze absorbtivitatea molară a complexului la această lungime de undă.

278. Complexul format între Ga(III) și 8-hidroxichinolină prezintă un maxim de absorbție la λ = 393 nm. O soluție a acestui complex cu concentrația C = 1,29 10^{-4} M, are T = 14,6%, când este măsurată într-o celulă cu grosimea de strat b = 1 cm. Să se calculeze absorbtivitatea molară a complexului.

279. Absorbtivitatea molară a complexului Bi(III)-tiouree are valoarea 9300 L mol^{-1} cm^{-1} la lungimea de undă λ = 470 nm. Ce concentrație a acestui complex este necesară pentru a obține o soluție cu T = 6,85% când aceasta este măsurată într-o celulă cu grosimea de strat b = 1 cm.

280. Un volum de 25 mL dintr-o soluție ce conține 5,64 ppm Bi(III) este tratată cu un exces potrivit de tiouree și diluată la 50 mL. Să se calculeze absorbanța soluției rezultate la λ = 470 nm, într-o celulă cu b = 1,50 cm, considerând că absorbtivitatea molară a soluției la această lungime de undă este 9300 L mol^{-1} cm^{-1}.

281. O soluție cu concentrația C = 25 ppm $KMnO_4$ are A = 0,674 la λ = 515 nm, într-o celulă cu grosimea de strat b = 5 cm. Să se calculeze absorbtivitatea molară a $KMnO_4$. Care va fi absorbtivitatea molară într-o celulă cu b = 1 cm ?

282. O soluție absorbantă a fost preparată prin dizolvarea a 118,9 mg $K_2Cr_2O_7$ în H_2SO_4 diluat adus la volum de 1 L cu apă distilată. Un volum ΔV = 10 mL din această soluție a fost transferat într-un balon cotat de 100 mL și s-a adus la semn cu apă distilată. Această soluție are A = 0,206 la λ = 400 nm și A' = 0,143 la λ = 420 nm, într-o celulă cu grosimea de strat b = 1 cm. Să se calculeze absorbtivitatea molară a $K_2Cr_2O_7$ la cele două lungimi de undă.

283. O soluție care conține ionul complex $FeSCN^{2+}$, prezintă A = 0,917 la λ = 575 nm, într-o celulă cu b = 2 cm. Dacă absorbtivitatea molară a ionului complex $FeSCN^{2+}$ la această lungime de undă este 7000 L mol^{-1} cm^{-1}, să se calculeze concentrația molară a $FeSCN^{2+}$.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

284. Absorbtivitatea molară a complexului format între Bi(III) și 1-(2-pridilazo)-2-naftol este $\varepsilon = 21000$ L mol^{-1} cm^{-1} la $\lambda = 580$ nm. Ce concentrație a complexului este necesară pentru a avea T = 20,00%, într-o celulă cu b = 1 cm ?

285. Care va fi absorbanța unei soluții cu concentrația C = 2,63 10^{-5} M în tris(1,10-fenantrolină)-Fe(III) la $\lambda = 508$ nm, într-o celulă cu b = 2 cm , dacă absorbtivitatea molară a complexului este $\varepsilon = 11000$ L mol^{-1} cm^{-1}.

286. Complexul 4,4',4" -terpiridină formează un complex 1:1 cu Fe^{2+}, a cărui absorbtivitate molară este 3020 L mol^{-1} cm^{-1}. Dacă cea mai mică absorbanță detectabilă are valoarea A = 0,502, care este cea mai mică concentrație a Fe^{2+} care poate fi detectată cu acest complex, într-o celulă cu b = 10 cm.

287. Ti(III) formează un complex de culoare roșie , în raport 1:2 cu salicilfluorona la pH = 3,00. O soluție ce conține 0,25 ppm Ti și un exces de salicilfluoronă, prezintă o absorbanță A = 0,958 la $\lambda = 530$ nm, într-o celulă cu b = 2 cm. Se cere să se calculeze:
a) absorbtivitatea molară a complexului;
b) transmitanța procentuală a soluției;
c) concentrația molară a complexului care prezintă A = 0,500, într-o celulă cu b = 1 cm.

288. O soluție care conține CrQ_3 (Q - ionul 8-hidroxichinolat) cu concentrația 6,94 10^{-6} M, are T = 31,46%, într-o celulă cu b = 1 cm. Să se calculeze:
a) absorbanța soluției, A;
b) absobtivitatea molară a complexului;
c) absorbanța soluției într-o celulă cu b = 5 cm la o concentrație pe jumătate din cea considerată inițial;
d) grosimea de strat a celulei cu care se realizează măsurarea, pentru a se obține T' = 10,00%.

289. Complexul format de Fe^{2+} cu tris(1,10-fennatrolina) cu o concentrație C = 2,63 10^{-5} M, este disociat în proporție de 1,00% și nici unul dintre produșii disociați nu absorb ($\varepsilon_{508} = 11000$ L mol^{-1} cm^{-1}).
a) să se calculeze absorbanța soluției;

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

b) să se calculeze eroarea relativă realizată în măsurarea absorbanței, exprimată în procente;
c) cum poate fi redusă eroarea cauzată de disociere într-un procedeu de determinare a Fe ?

290. Absorbtivitatea molară a complexului $[ZnL_2]$ și respectiv, a ligandului L^-, la λ = 552 nm este 9880 L mol^{-1} cm^{-1} și respectiv 64,1 L mol^{-1} cm^{-1}. Să se calculeze absorbanța soluției, într-o celulă cu b = 2 cm, preparată prin amestecarea a 5 mL soluție $ZnCl_2$ 1,25 10^{-3} M cu 10 mL soluție NaL 0,100 M și diluție la 500 mL. Se presupune că reacția are loc total.

291. Care este concentrația molară a ligandului L^- necesară a fi prezentă în soluția descrisă în problema precedentă (290), dacă absorbanța măsurată are valoarea 99% din absorbanța dată numai de ZnL_2 ?

292. Complexul Fe(II)cu tris(1,10-fenantrolină), care absoarbe la λ = 583 nm, este disociat în proporție de 1,00% și ca tris(1,10-fenantrolina) liberă are absorbtivitatea molară ε_{508} = 1250 L mol^{-1} cm^{-1}.
a) să se calculeze absorbanța măsurată a soluției, dacă concentrația complexului este C = 2,63 10^{-6} M;
b) să se calculeze procentul de eroare în absorbanță;
c) care este concentrația molară a complexului, dedusă din absorbanța măsurată, dacă se presupune că nu are loc nici o disociere?
d) care este eroarea procentuală în evaluarea concentrației molare a complexului cu Fe(II)?

293. O probă cu volumul V = 25,00 mL dintr-o apă este tratată cu un agent reducător blând și apoi excesul este tratat cu 2,9 dimetil-1,10-fenantrolină. Acesta reacționează cu cuprul, dar nu și cu fierul (II). După diluare la 50 mL, soluția obținută prezintă o absorbanță A = 0,388 la λ = 455 nm. Din curba de calibrare absorbanța corespunde la o concentrație de 3,10 ppm. Să se calculeze concentrația de cupru, exprimată în ppm, din proba anorganică.

294. Două soluții albastre, fiecare conținând o specie absorbantă au următoarele absorbanțe într-o celulă cu b = 1 cm. Conțin soluțiile considerate aceeași substanță? Dacă da, cum se poate dovedi acest lucru?

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Soluția	A λ = 770 nm	A λ = 820 nm
1	0,622	0,417
2	0,391	0,240

295. Un volum V = 10 mL dintr-o probă ce conține benzen se diluează la 250 mL cu hexan și soluția rezultată are A = 0,364 la λ = 204 nm, într-o celulă cu b = 5 cm. Dacă absorbtivitatea molară are valoarea ε = 7900 L mol^{-1} cm^{-1} să se calculeze concentrația benzenului (exprimată în mg/mL) în soluția inițială.

296. O probă cu volumul V = 200 mL dintr-o apă potabilă se tratează cu un exces de clorhidrat de hidroxilamină pentru a reduce Fe^{3+} la Fe^{2+}. După adăugarea unui exces de 4,7-difenil-1,10-fenantrolină se aduce volumul la 250 mL cu apă distilată. Soluția obținută are T = 63,10% la λ = 533 nm. O altă soluție se prepară prin dizolvarea unei probe de Fe pur în mediu acid, tratându-se similar, dar în final volumul fiind de 1000 mL. O probă de 10 mL se diluează la 100 mL și se măsoară absorbanța acesteia, obținându-se valoarea A = 0,288, în aceeași celulă utilizată mai sus. Să se calculeze concentrația de Fe din apa potabilă, exprimată în ppm.

297. Tirozina prezintă un maxim de absorbție la λ = 290 nm. După un tratament specific, o probă cu masa m = 0,2162 g, care se izolează din tirozină se dizolvă la un volum de 250 mL. Această soluție are A = 0,118, într-o celulă cu b = 2 cm. O probă de tirozină pură (M = 181), care cântărește 126,4 mg se dizolvă obținându-se 100 mL soluție. 10 mL din această probă se diluează la 250 mL, având T = 33,65% la λ = 290 nm, într-o celulă cu b = 1 cm. Să se calculeze procentul de tirozină din probă.

298. Nichelul formează un complex cu 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN), care poate fi simbolizat sub forma NiL_2. O serie de soluții de nichel de concentrație cunoscută se tratează cu un exces de PAN. Se măsoară absorbanța soluțiilor respectve la λ = 575 nm, obținându-se următoarele date experimentale:

$C_{Ni^{2+}}$, pmm	A	$C_{Ni^{2+}}$, ppm	A
0,20	0,172	0,65	0,557
0,35	0,300	0,80	0,694
0,50	0,438	0,95	0,830

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

O soluție cu volumul 10 mL se tratează similar și se diluează la 25 mL, soluția obținută având T = 38,28%. Să se determine concentrația nichelului, exprimată în ppm, din probă folosind metoda curbei de etalonare.

299. Un compus cu masa moleculară relativă M = 292,16 se dizolvă într-un balon cotat și se aduce la semn cu apă distilată până la volumul de 5 mL. O probă cu volumul de 1 mL se diluează la 10 mL. Transmitanța acestei soluții este T = 37,41% la λ = 340 nm, într-o celulă cu b = 1cm. Absorbtivitatea molară a cestui compus la λ = 340 nm este ε = 6130 L mol^{-1} cm^{-1}. Se cere:

a) să se calculeze concentrația molară a compusului considerat în soluția din celula de măsură;

b) care este concentrația molară a compusului considerat în balonul cotat cu volumul de 5mL ?

c) câte miligrame din compusul considerat au fost folosite pentru prepararea soluției din balonul cotat de 5 mL.

300. O substanță colorată X prezintă un maxim de absorbție la λ = 400 nm. O soluție conținând 2,00 mg substanță X per litru, are o absorbanță A = 0,840, într-o celulă cu grosimea de strat absorbant b = 2,00 cm. Masa moleculară relativă a substanței X este M = 150. Se cere:

a) să se calculeze absorbtivitatea molară a soluției X la lungimea de undă λ = 400 nm;

b) să se calculeze absorbtivitatea substanței X la lungimea de undă λ = 400 nm;

c) câte miligrame de substanță X sunt conținute în 25 mL soluție având o absorbanță A = 0,250, când este măsurată într-o celulă cu b = 1,00 cm la λ = 400 nm?

d) câte ppm din soluția X sunt conținute în soluția de la punctul c).

301. Se dizolvă o probă care conține cupru, cu masa m = 0,200 g și formează un complex colorat cu dietilditiocarbamatul în prezență de EDTA. Soluția este apoi diluată la 50,00 mL și absorbanța măsurată pentru aceasta este A = 0,260. O probă cu masa m = 0,500 g, conținând 0,24% Cu este tratată în aceeași manieră și soluția obntinută prezintă o absorbasnță A' = 0,600. Să se calculeze procentul de cupru din proba considerată.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

302. O probă de oțel cu masa m = 0,500 g este dizolvată corespunzător și manganul din probă este oxidat la permanganat utilizând periodat de argint drept catalizator. După ce proba este diluată la 250 mL, se măsoară absorbanța acesteia la λ = 540 nm, obținându-se valoarea A = 0,393, într-o celulă cu grosimea de strat b = 1 cm. Să se calculeze procentul de mangan din oțel. Absorbtivitatea molară a permanganatului la λ = 540 nm este ε = 2025.

303. O probă cu masa m = 15 mg dintr-un compus cu masa moleculară relativă M = 384,63, este dizolvată într-un balon cotat de 5 mL. O probă alicotă cu volumul de 1 mL din această soluție este plasată într-un alt balon cotat cu volumul de 10 mL și adus la semn cu apă distilată. Se cere: a) să se determine concentrația probei din balonul de 5 mL;
b) să se calculeze concentrația probei în balonul de 10 mL;
c) soluția din balonul de 10 mL este plasată într-o celulă cu grosimea de strat absorbant b = 0,50 cm, obținându-se o valoare a absorbanței A = 0,634 la λ = 495 nm, să se calculeze absorbtivitatea molară a soluției la această lungime de undă.

304. Un compus cu masa moleculară relativă M = 316,6 a fost dizolvat într-un balon cotat cu volumul de 5 mL. O probă alicotă cu volumul de 1,00 mL din această probă a fost plasată într-un alt balon cotat cu volumul de 10 mL și diluată până la semn. Absorbanța măsurată pentru cea de a doua soluție într-o celulă cu grosimea de strat absorbant b = 1 cm este A = 0,527 la λ = 340 nm. Absorbtivitatea molară a acestui compus la λ = 340 nm este $\varepsilon = 6130\ L\ mol^{-1}\ cm^{-1}$. Se cere:
a) să se calculeze concentrația compusului din celulă;
b) care este concentrația compusului în balonul de 5 mL;
c) câte miligrame de compus sunt folosite pentru prepararea probei din balonul de 5 mL.

305. O soluție de permanganat de potasiu cu concentrația $C = 2,83\ 10^{-4}$ M prezintă o absorbanță A = 0,510 când este măsurată într-o celulă cu grosimea de strat b = 1 cm, la λ = 520 nm. Să se calculeze:
a) absorbtivitatea molară pentru $KMnO_4$ la această lungime de undă;
b) absorbtivitatea când concentrația este exprimată în ppm;
c) concentația permanganatului într-o soluție care prezintă o absorbanță A' = 0,697, când este măsurată într-o celulă cu grosimea de strat absorbant de b = 1,50 cm la λ = 520 nm.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

d) transmitanța soluției de la punctul c);
e) absorbanța unei soluții care are o transmitanță de două ori mai mare decât cea a soluției de la punctul c).

306. Cr(III) formează un complex cu difenilcarbazida a cărui absorbtivitate molară $\varepsilon = 4170$ L mol^{-1} cm^{-1} la $\lambda = 540$ nm. Să se calculeze:
a) absorbanța unei soluții cu concentrația de 7,68 10^{-6} M a complexului la $\lambda = 540$ nm, când este măsurată într-o celulă cu grosimea de strat absorbant b= 1 cm;
b) transmitanța soluției descrise la punctul a);
c) grosimea stratului absorbant necesară pentru ca o soluție complex 2,56 10^{-6} M, să aibă aceeași absorbanță cu cea a soluției de la punctul a);
d) concentrația complexului într-o soluție care prezintă o absorbanță A = 0,649 la $\lambda = 540$ nm, într-o celulă cu grosimea de strat b = 1 cm;
e) concentrația complexului într-o soluție care are T = 0,649 la $\lambda = 540$ nm, când este măsurată într-o celulă cu grosimea de strat b = 1 cm.

307. Transmitanțele soluțiilor A și B ale unei substanțe colorate X sunt $T_A = 0,565$ și respectiv $T_B = 0,295$. Câți mililitri din fiecare soluție trebuie să fie amestecați pentru a se obține 250 mL soluție D, a cărei transmitanță este $T_D = 0,500$? Dacă masa moleculară relativă a substanței X este 323,1 și absorbtivitatea sa molară la lungimea de undă la care se efectuează măsurarea este $\varepsilon = 6850$ L mol^{-1} cm^{-1}, câte miligrame de substanță X conține soluția D? Toate măsurările au fost efectuate într-o cuvă cu grosimea de strat absorbant b = 1 cm.

308. Transmitanțele soluțiilor A și B ale unei substanțe colorate X este $T_A = 0,655$ și respectiv $T_B = 0,301$. Cât trebuie să fie volumele exprimate în mL din fiecare din cele două soluții, care prin amestecare să conducă la o soluție cu volumul de 800 mL, a cărei transmitanță procentuală să fie 55,5%. Dacă masa moleculară relativă a substanței respective este 290,5, iar coeficientul de absorbtivitate molară este $\varepsilon = 7133$ L mol^{-1} cm^{-1}, câte mg de substanță X sunt necesare pentru obținerea soluției finale? Se precizează că toate măsurările au fost efectuate într-o celulă cu grosimea de strat absorbant b = 10mm. Din ce materiale poate fi confecționată celula în care este depusă proba spre a se putea efectua măsurările spectrometrice specificate mai sus ?

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

309. O probă ce conține ionul anorganic fosfat este adusă în soluție la volumul de 50 mL. Se tratează proba cu un exces de molibdat de sodiu în acid percloric, când se formează un compus denumit acid 12-molibdofosforic, conform reacției:

$$H_3PO_4 + 12MoO_4^{2-} + 24H^+ \rightarrow H_3Mo_{12}O_{40} + 12H_2O$$

Acidul molibdofosforic este separat de excesul de molibdat de sodiu prin extracție în n-butanol. Extractul se agită în NaOH apos, care distruge acidul molibdofosforic și ionul simplu este transferat în fază apoasă care se diluează la 25 mL cu apă distilată. Absorbanța soluției astfel obținute este A = 0,663 la λ = 210 nm, într-o celulă cu b = 1 cm. La această lungime de undă absoarbe numai ionul MoO_4^{2-}. Dacă absorbtivitatea molară a Na_2MoO_4 este ε = 1600 L mol^{-1} cm^{-1}, iar densitatea probei originale este 1 g/L, să se calculeze cantitatea de P, exprimată în ppm.

310. Bilirubina din ser absoarbe la λ = 461 nm, dar diferit față de cazul când λ = 551 nm. Pe de altă parte, absorbanța dată de hemoglobină și turbiditatea soluției sunt aproximativ la fel la cele două lungimi de undă. Deci, o metodă simplă pentru determinarea bilirubinei este bazată pe diferența de absorbanță la cel două lungimi de undă. 20μL probă de ser sunt diluați la 1 mL cu tampon citrat de sodiu (pH = 8,80) au A = 0,781 la λ = 461 nm și respectiv A' = 0,637 la λ = 551 nm. Dacă 20 μL soluție standard de bilirubină (50 ng/mL) se tratează similar, absorbanța are valoarea 0,337 la λ = 461 nm și 0,000 la λ = 551 nm. Să se calculeze concentrația bilirubinei, exprimată în ng/mL, din ser.

311. Complexul cuprului cu 2,9-dimetil-1,10-fenantrolină are absorbtivitatea molară ε = 7950 L mol^{-1} cm^{-1} la λ = 455 nm. Dacă proba conține aproximativ 0,1% cupru și volumul final ce conține toată proba va fi 250 mL, care este cantitatea de probă cuprinsă între 0,2 și 0,8, într-o celulă cu b = 2 cm ?

312. Absorbtivitățile molare ale speciilor absorbante M^{2+}; L^{2-} și ML_2^{2-} la λ = 720 nm sunt 70,0; 410 și respectiv 8930 L mol^{-1} cm^{-1}. Dacă soluția se prepară prin amestecarea a 10 mL care conține M^{2+} cu concentrația de 1,50 10^{-5} M cu 5 mL soluție de L^{2-} cu concentrația 5 10^{-4} M și amestecul obținut se diluează la 25 mL cu apă distilată, să se calculeze absorbanța la λ = 720 nm în următoarele situații:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

a) într-o celulă cu grosimea de strat b = 5 cm; se folosește apă distilată ca probă martor
b) într-o celulă cu b = 2 cm față de soluția care conține L^{2-} ca probă martor.

313. Spectrle în UV ale o- și meta-crezolului sunt similare dar nu identice. O probă cu volumul de 5 mL este dizolvată într-un volum suficient de izo-octan pentru a junge în final la 25 mL. Să se calculeze concentrația molară a fiecărui izomer în proba necunoscută, din următoarele date:

Substanța	Concentrația	Absorbanța	
	M	λ_1	λ_2
o-crezol	$4{,}63\ 10^{-4}$	0,743	0,466
m-crezol	$4{,}27\ 10^{-4}$	0,339	0,609
proba		0,884	0,706

314. Absorbtivitațile molare ale compușilor X și Y au fost măsurate față de probe pure din fiecare

Compusul	ε, L mol^{-1} cm^{-1}	
	λ = 272 nm	λ = 327 nm
X	16400	3990
Y	3870	6420

Un amestec al compușilor X și Y, într-o celulă cu b = 0,10 cm, prezintă o absorbanță A = 0,233 la λ = 272 nm și A = 0,200 la λ = 327 nm. Să se calculeze concentrațiile speciilor X și Y din amestec.

315. Compusul P, care absoarbe lumina la λ = 305 nm, a fost titrat cu specia chimică X, care nu absoarbe la această lungime de undă. Produsul PX, absoarbe de asemenea la λ = 305 nm. Absorbanța fiecărei soluții a fost măsurată într-o celulă cu b =1 cm, și concentrația titratului X a fost determinată printr-o metodă independentă. Rezultatele sunt prezentate în tabelul de mai jos. Să se realizeze o reprezentare grafică tip Scotchard și să determine constanta de echilibru pentru reacția:

$$X + P \rightarrow PX$$

Experiment	P_o(M)	X_o(M)	A	[X] (M)
0	0,0100	0	0,213	0
1	0,0100	0,0010	0,303	$4{,}42\ 10^{-6}$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

2	0,0100	0,0020	0,394	$9,10\ 10^{-6}$
3	0,0100	0,0030	0,484	$1,60\ 10^{-5}$
4	0,0100	0,0040	0,574	$2,47\ 10^{-5}$
5	0,0100	0,0050	0,663	$3,57\ 10^{-5}$
6	0,0100	0,0060	0,762	$5,52\ 10^{-5}$
7	0,0100	0,0070	0,840	$8,20\ 10^{-5}$
8	0,0100	0,0080	0,926	$1,42\ 10^{-4}$
9	0,0100	0,0090	1,006	$2,69\ 10^{-4}$
10	0,0100	0,0100	1,055	$5,87\ 10^{-4}$
11	0,0100	0,0200	1,117	$9,66\ 10^{-3}$

316. Reactivul organic semi-xilenol orange este galben la pH = 5,90, dar devine roșu (λ_{max} = 490 nm) când el reacționează cu Pb^{2+}. O probă lichidă cu volumul de 2,025 mL de semi-xilenol orange, la pH = 5,90, a fost titrată cu o soluție de $Pb(NO_3)_2$ $7,515\ 10^{-4}$ M, obținându-se următoarele rezultatele experimentale:

µL, Pb^{2+} total adăugat	$A^{b=1cm}{}_{\lambda=490}$	µL, Pb^{2+} total adăugat	$A^{b=1cm}{}_{\lambda=490}$
0,00	0,227	42,00	0,425
6,00	0,256	48,00	0,445
12,00	0,286	54,00	0,448
18,00	0,316	60,00	0,449
24,00	0,345	70,00	0,450
30,00	0,370	80,00	0,447
36,00	0,399		

Să se reprezinte grafic absorbanța A în funcție de volumul de titrant adăugat. Este bine să se efectueze corecția absorbanțelor din tabel datorită efectului de diluție. Astfel, corecția absorbanței va fi observată dacă volumul nu va fi modificat de la valoarea inițială de 2,025 mL. Presupunând că reacția compusului semi-xilnol orange cu Pb^{2+} are o stoechiometrie de 1:1, să se calculeze molaritatea semi-xilenol orange-ului în soluția originală.

317. 15 mL probă alicotă dintr-o soluție conținând Ni(II) a fost diluată la 25 mL cu etanol și titrată cu dimetilglioximă (HDGM) cu concentrația de $5,68\ 10^{-3}$ M. Reacția de titrare poate fi reprezentată prin ecuația:

$$Ni^{2+} + 2HDGM \rightarrow Ni(DMG)_2 + 2H^+.$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Să se calculeze concentrația nichelului din probă, având în vedere următoarele date experimentale:

Volumul de HDGM, mL	A_{410nm}	Volumul de HDGM, mL	A_{410nm}
0,00	0,000	4,20	0,422
1,10	0,126	5,15	0,444
2,06	0,231	6,24	0,432
2,85	0,311	7,56	0,416
3,50	0,375	8,50	0,415

318. Acidul etilendiaminotetracetic (H_4Y) reacționează cu complexul Mg/negru eriocrom T la pH = 10, conform reacției:

$$MgIn^- + H_2Y^{2-} \rightarrow H_2In^- + MgY^{2-}$$

roșu albastru

Chelatul magneziu/EDTA absoarbe la λ = 225 nm. Să se deducă forma curbei de titrare spectrofotometrică a:

a) magneziului cu EDTA la λ = 225 nm;

b) unei soluții de magneziu conținând cantități mici de negru de eriocrom T cu EDTA, la λ = 640 nm, care corespunde maximului de absorbție pentru indicator;

c) soluției din cazul b) la o lungime de undă corespunzătoare maximului din spectrul de absorbție pentru chelatul magneziu (II)/eriocrom T.

319. Următoarele date au fost colectate într-un experiment de determinare a raportului de combinare al complexului format între cationul metalic M și ligandul L

a) să se determine compoziția complexului;

b) să se calculeze valoarea medie pentru absobtivitatea molară; se presupune că reactantul aflat în cantitate stoechiometrică mai mică este incorporat total în complex în regiunile liniare ale curbei;

c) să se calculeze constanta de formare a complexului K_f, utilizând relația stoechiometrică ce există în condițiile maximului de absorbție.

Soluția	Volumul de reactant, mL $6,5\ 10^{-5}$ M M	$6,5\ 10^{-5}$ M L	$A^{b=1,00cm}_{580nm}$
0	10,00	0,00	0,000
1	9,00	1,00	0,005

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

2	8,00	2,00	0,186
3	7,00	3,00	0,248
4	6,00	4,00	0,364
5	5,00	5,00	0,448
6	4,00	6,00	0,527
7	3,00	7,00	0,596
8	2,00	8,00	0,545
9	1,00	9,00	0,268
10	0,00	10,00	0,000

320. Complexul care este format între zinc(II) și agentul chelat X a fost studiat prin măsurarea absorbanței soluțiilor în care concentrația analitică a Zn(II) este menținută constantă la valoarea 1,36 10^{-4} M, în timp ce concentrațialui X este variabilă. Măsurările au fost efectuate într-o celulă cu grosimea de strat absorbant b = 1,00 cm, la lungimea de undă λ = 645 nm, obținându-se următoarele date experimentale:

C_x, M	Absorbanța, A
2,00 10^{-5}	0,058
5,00 10^{-5}	0,134
9,00 10^{-5}	0,245
1,50 10^{-4}	0,405
2,50 10^{-4}	0,612
3,50 10^{-4}	0,720
4,50 10^{-4}	0,765
5,50 10^{-4}	0,781
7,00 10^{-4}	0,779
9,00 10^{-4}	0,780

a) să se elucideze compoziția complexului, din reprezentarea grafică a acestor date;
b) să se calculeze valoarea constantei de formare a complexului, K_f, utilizând relațiile stoechiometrice care există la intersecția liniilor extrapolate.

321. Complexul format între Co(II) și ligandul R a fost investigat spectrofotometric la λ = 550 nm, lungimea de undă a maximului de absorbție. Concentrația cationului a fost menținută la 2,5 10^{-5} M în soluție,

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

la diferite concentrații ale lui R. Datele de absorbanță obținute într-o celulă cu grosimea de strat absorbant b = 1,00 cm, sunt următoarele:

C_R, M	Absorbanța, A
$1,50\ 10^{-5}$	0,106
$3,25\ 10^{-5}$	0,232
$4,75\ 10^{-5}$	0,339
$6,25\ 10^{-5}$	0,441
$7,75\ 10^{-5}$	0,500
$9,50\ 10^{-5}$	0,523
$1,15\ 10^{-4}$	0,529
$1,25\ 10^{-4}$	0,531
$1,65\ 10^{-4}$	0,529
$2,00\ 10^{-4}$	0,530

a) să se determine raportul ligand/cation pentru complex, pe baza reprezentării grafice a acestor date;

b) să se calculeze valoarea constantei de formare K_f a complexului, utilizând relațiile stoechiometrice ce există la intersecția liniilor extrapolate.

322. Metoda variațiilor continue a fost utilizată pentru determinarea raportului de combinare între cation și ligand între speciile responsabile de maximul de absorbție al soluțiilor conținând Fe(III) și ionul SCN^-. Datele alăturate au fost obținute după amestecarea volumelor indicate de Fe(III) $2,5\ 10^{-3}$ M cu suficient SCN^- $2,5\ 10^{-3}$ M la un volum total V = 1mL, ambele soluții stoc conținând HNO_3 0,20 N (b = 1,00 cm);

volumul soluției luate	A_{480nm}	volumul soluției luate	A_{480nm}
0,00	0,000	5,00	0,691
1,00	0,221	6,00	0,649
2,00	0,447	7,00	0,572
3,00	0,579	9,00	0,222
4,00	0,659	10,00	0,002

a) să se determine compoziția complexului;

b) să se evalueze absorbtivitatea molară a complexului, considerând că reactantul în cantitate mai mică este incorporat complet în complex în porțiunea liniară a reprezentării grafice (de ex. la 1,00 mL).

c) să se calculeze valoarea constantei de formare a complexului, pe baza relației stoechiometrice ce există în condițiile maximului de absorbție.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

323. Utilizând datele măsurătorilor experimentale din tabelul alăturat, să se evalueze raportul cation-ligand al chelatului care se formează între cationul Fe(II) și 1,10-fenantrolină (Ph).

C_{Ph} = 4 10^{-3} M		$C_{Fe(II)}$ = 1 10_{-2} M	
$C_{Fe(II)}$, M	$A^{b=1cm}_{510nm}$	C_{Ph}, M	$A^{b=1cm}_{510nm}$
8,50 10^{-6}	0,094	2,10 10^{-5}	0,077
2,60 10^{-5}	0,286	5,22 10^{-5}	0,191
4,20 10^{-5}	0,462	7,80 10^{-5}	0,286
5,45 10^{-5}	0,600	9,45 10^{-5}	0,346
7,20 10^{-5}	0,792	1,08 10^{-4}	0,396

324. Menis, Maning și Goldstein [Anal. Chem., 29, 1426, 1957] au cercetat complexul galben format între thoriu (IV) și quercitină (3, 3', 4', 5, 7 - pentilhidroxiflavonă) la maximul de absorbție de la λ = 422 nm. Să se calculeze raportul de combinare între cei doi reactanți pe baza valorilor de absorbanță obținute cu o celulă cu grosimea de strat absorbant b = 1,00 cm, din tabelul alăturat.

$C_{Th(IV)}$ = 6 10^{-4} M		$C_{quercitină}$ = 6 10^{-4} M	
$C_{quercitină}$, M	A_{422nm}	$C_{Th(IV)}$, M	A_{422nm}
6,0 10^{-6}	0,101	4,0 10^{-6}	0,134
1,1 10^{-5}	0,185	9,0 10^{-6}	0,302
1,5 10^{-5}	0,253	1,6 10^{-5}	0,537
2,0 10^{-5}	0,338	2,0 10^{-5}	0,675
2,5 10^{-5}	0,422	2,3 10^{-5}	0,778

325. Cercetarea raportului metal/ligand pentru chelatul format între Cu(II) și ligandul Q la lungimea de undă λ =364 nm conduce la datele experimentale prezentate în tabelul alăturat:

C_Q =8 10^{-3} M		$C_{Cu(II)}$ =8 10^{-3} M	
$C_{Cu(II)}$, M	A_{364nm}	C_Q, M	A_{364nm}
8,0 10^{-6}	0,091	1,20 10^{-5}	0,058
2,30 10^{-5}	0,233	2,80 10^{-5}	0,113
3,90 10^{-5}	0,386	4,00 10^{-5}	0,204
5,10 10^{-5}	0,508	5,80 10^{-5}	0,287
6,60 10^{-5}	0,656	7,60 10^{-5}	0,389

Toate măsurătorile au fost efectuate într-o celulă cu grosimea de strat b = 1,00 cm. Să se calculeze raportul metal/ligand din acest complex.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

326. Într-un studiu efectuat asupra unui complex colorat, au fost obținute datele experimentale din tabelul alăturat:

C 10^3 M		A	C 10^3 M		A
M	L	ML_x	M	L	MLx
0,00	10,00	0.002	5,50	4,50	0,597
0,50	9,50	0,202	6,50	3,50	0,460
1,00	9,00	0,397	7,50	2,50	0,326
1,50	8,50	0,596	8,50	1,50	0,196
2,50	7,50	0,628	9,50	0,50	0,059
3,50	6,50	0,783	10,00	0,00	0,001
4,50	5,50	0,704			

Să se determine raportul de combinare între "M" și "L" în acest complex.

327. Să se calculeze valoarea lui x din complexul NiL_x din următoarele din următoarele date experimentale:

V, mL sol Ni(II) 2,5 M	V, mL sol. L 2,5 M	Absorbanța
0,00	10,00	0,004
1,00	9,00	0,237
2,00	8,00	0,490
3,00	7,00	0,738
4,00	6,00	0,712
5,00	5,00	0,599
6,00	4,00	0,475
7,00	3,00	0,356
8,00	2,00	0,240
9,00	1,00	0,122
10,00	0,00	0,002

Volumul soluției finale este 25 mL, iar absorbanța soluțiilor se măsoară într-o celulă cu grosimea de strat absorbant b = 1,00 cm, la lungimea de undă la care absoarbe numai complexul.

328. Complexul format între Ni^{2+} și ligandul L a fost cercetat în modul următor: volume diferite de soluție de ligand L cu concentrația 1,31 10^{-4} M au fost adăugate în 10 baloane cotate de 25 mL care conțineau 5 mL soluție Ni^{2+} cu concentrația 2,46 10^{-4} M. După diluare la semn, se măsoară absorbanța soluțiilor la λ = 470 nm (absorbanța maximă a complexului) într-o celulă cu grosimea de strat absorbant b = 2,.00 cm.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

V, mL sol.ligand "L" adăugat	Absorbanța,A
0,00	0,006
2,00	0,152
4,00	0,295
6,00	0,461
8,00	0,608
10,00	0,697
12,00	0,722
14,00	0,729
16,00	0,727
18,00	0,730

Să se calculeze numărul maxim de liganzi L pentru fiecare ion Ni2+ din complexul format.

329. O soluție puternic acidă (soluția A) și alta bazică (soluția B) ale unui indicator acido-bazic HIn^+ (pK_a = 8,15) la o concentrație analitică de 7,50 10^{-5} M, într-o celulă cu grosimea de strat absorbant b = 1,00 cm au fost obținute valorile absorbanței prezentate în tabelul ce urmează:

a) să se reprezinte variația absorbanței A în funcție de lungimea de undă λ, pentru cele două valori de pH;

b) care sunt culorile speciilor HIn^+ și In?

c) să se sugereze o lungime de undă favorabilă pentru măsurarea HIn^+ cu o mică interferența a In;

d) să se schițeze spectrul prognozat la pH = 8,16;

e) la ce lungime de undă λ, absorbanța indicatorului este independentă de pH?

λ, nm	Soluția A pH = 1,00	Soluția B pH = 13,0	λ, nm	Soluția A pH = 1,00	Soluția B pH = 13,0
400	0,020	0,018	520	0,160	0,728
420	0,065	0,023	530	0,137	0.876
440	0,300	0,030	535	0,133	0,898
460	0,458	0,042	540	0,126	0,840
465	0,521	0,069	550	0,120	0,587
475	0,501	0,087	570	0,111	0,195
490	0,379	0,131	590	0,097	0,101
510	0,272	0,232	600	0,085	0,063
520	0,188	0,475			

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

330. Baza conjugată a unui acid slab HA, prezintă un maxim de absorbție la λ = 520 nm. La măsurarea absorbanței soluțiilor de acid de aceeași concentrație dar cu pH-uri diferite, s-au obținut următoarele date:

pH	Absorbanța	pH	Absorbanța
2,00	0,000	8,00	0,565
4,00	0,000	9,00	0,590
5,00	0,300	10,00	0,590
6,00	0,180	11,00	0,590
7,00	0,475	12,00	0,590

Care este valoarea aproximativă a pK_a pentru acest acid slab?

331. Probe alicote de câte 5mL de Zn^{2+} cu concentrația 1,84 10^{-4} M sunt adăugate în 10 baloane cotate de 25 mL, care conțin cantități variabile dintr-un ligand "L". După diluarea la semn cu apă distilată, soluțiile rezultate prezintă următoarele valori ale absorbanței la λ = 632 nm (lungimea de undă la care absobanța complexului este maximă):

Cantitatea "L" mmoli	A	Cantitatea "L" mmoli	A
0,000	0,010	20,300	0,806
4,250	0,195	24,00	0,842
7,750	0,353	27,800	0,857
12,000	0,560	32,000	0,869
15,500	0,707	36,300	0,864

Să se calculeze raportul de combinare Zn:L în complex.

332. Molecula unui acid slab HX este incoloră în timp ce ionul X^- absoarbe la λ = 560 nm, unde acesta are o absorbtivitate molară ε = 33600 L mol^{-1} cm^{-1}. O soluție de HX cu concentrația 2 10^{-5} M are pH = 5,30 o absorbanță A = 0,444 la λ = 560 nm, într-o celulă cu grosimea de strat absorbant b = 2,00 cm. Să se calculeze constanta de disociere a acidului HX.

333. Determinarea spectrofotometrică a constantei de disociere a unui indicator acido-bazic a fost efectuată după cum urmează: o cantitate cunoscută de indicator (mereu aceeași) a fost adăugată în fiecare dintr-o serie de soluții tampon,și absorbanța fiecărei soluții a fost măsurată la λ =

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

530 nm, unde numai forma acidă (HX) a indicatorului absoarbe. Astfel, au fost obținute următoarele date experimentale:

pH	A_{530nm}	pH	A_{530nm}
2,00	0,599	5,60	0,120
3,090	0,594	6,30	0,029
4,00	0,545	7,00	0,006
4,30	0,500	8,00	0,001
4,60	0,400		

Să se calculeze constanta de disociere a indicatorului.

334. Să se calculeze constanta de disociere a unui indicator acido-bazic HX pe baza următoartelor rezultate experimentale obținute pe cale spectrofotometrică.

Soluția	Absorbanța, A
HX $4,50\ 10^{-4}$ M în HCl 0,1 N	0,090
HX $4,50\ 10^{-4}$ M într-un tampon la pH = 4,70	0,285
HX $4,50\ 10^{-4}$ M în NaOH 0,1 N	0,675

Toate măsurătorile au fost efextuate la aceeași lungime de undă într-o celulă cu grosimea de strat absorbant b = 1,00 cm.
Concentrația totala (analitică) a indicatorului este $4,50\ 10^{-4}$ M.

335. Ionul M^{z+} și ligandul L, formează un complex de forma $[ML_4]^{z+}$. 10,00 mL de probă alicotă dintr-o soluție cu concentrația de $2,00\ 10^{-5}$ M. M^{z+} sunt amestecați cu 10,00 mL soluție de ligand L 1,00 M, ionul M^{z+} este complexat practic cantitativ și soluția rezultată are o absorbanță A' = 0,525. Toate măsurările au fost efectuate la o lungime de undă la care numai complexul absoarbe, într-o celulă cu grosimea de strat absorbant b = 1,00 cm. Să se calculeze constanta de instabilitate a complexului.

336. Ionul metalic M^{z+} și ligandul L formează complexul colorat $[ML]^{z+}$.Soluția B, în care $C_M = 4\ 10^{-4}$ M și $C_L = 3,12\ 10^{-4}$ M are absorbanța A = 0,375, egală cu cea a soluției D, care are $C_M = 6,00\ 10^{-4}$ M și $C_L = 3,04\ 10^{-4}$ M. Toate măsurările au fost efectuate într-o celulă cu grosimea de strat b= 1,00 cm, la lungimea de undă λ = 550 nm, la care absoarbe numai complexul. Să se calculeze absorbtivitatea molară ε_{550nm} și constanta de instabilitate a complexului.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

337. Ionul metalic M^{z+} și ligandul L formează complexul colorat $[ML]^{z+}$. La lungimea de undă a maximului de absorbție al complexului, unde M^{z+} și L nu absorb, absorbanța soluției B, care are $C_M = 3,60\ 10^{-4}$ M și $C_L = 2,48\ 10^{-4}$ M, este egală cu cea a soluției D, care are $C_M = 2,80\ 10^{-4}$ M și $C_L = 2,62\ 10^{-4}$ M. Să se calculeze constanta de instabilitate a complexului considerat.

338. Ionul metalic M^{z+} și ligandul L formează complexul colorat $[ML_3]^{z+}$. O probă alicotă cu volumul de 10,00 mL de ion M^{z+} $2\ 10^{-5}$ M este amestecată cu 10,00 mL dintr-o soluția L $1\ 10^{-4}$ M, iar soluția rezultată are o absorbanță A = 0,565. Când soluția alicotă de M^{z+} $1\ 10^{-5}$ M cu volumul de 10,00 mL este amestecată cu 10,00 mL soluție L 1,00 M, ionul M^{z+} este complexat practic total și soluția rezultată are absorbanța A' = 0,315. Toate măsurările au fost efectuate la lungimea de undă la care numai complexul absoarbe, într-o celulă cu grosimea de strat absorbant b = 1,00 cm. Să se calculeze constanta de stabilitate (formare) a complexului.

339. O substanță colorată X prezintă un maxim de absorbție la $\lambda = 400$ nm. O soluție conținând 2,00 mg X per litru prezintă o absorbanță A = 0,840, utilizând o celulă cu grosimea de strat absorbant b = 2,00 cm. Masa moleculară relativă a substanței X este 150. Se cere:

a) să se calculeze absorbtivitatea molară a substanței colorate X la $\lambda = 400$ nm;

b) să se calculeze absorbtivitatea substanței X la $\lambda = 400$ nm;

c) câte mg de substanță X sunt conținute în 25 mL dintr-o soluție care la $\lambda = 400$ nm dă o absorbanță A' = 0,250 când se efectuează măsurările într-o celulă cu b = 1,00 cm.

d) câte ppm de substanță X sunt prezente în soluția de la punctul c).

340. Se dizolvă 0,200 g probă conținând Cu și în prezența EDTA se formează un complex colorat cu ditiocarbamat. Apoi soluția este diluată la 50 mL și absorbanța măsurată are valoarea A = 0,260. 0,500 g probă conținând 0,24% Cu este tratată în același mod și soluția rezultată are absorbanța A' = 0,600.Să se calculeze procentul de Cu din proba inițială.

341. Conținutul de chinină dintr-o sticlă de apă tonică este analizat prin spectrometria de fluorescență moleculară. 1 mL de apă tonică este diluat la 100 mL cu H_2SO_4 0,05 M, intensitatea sa de emisie este 8,44 (unități arbitrare). O serie de soluții standard de chinină în H_2SO_4 0,05 M au fost

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

preparate și li s-a măsurat intensitatea de emisie (în paranteze): 100 ppm (293); 10 ppm (52,3); 1 ppm (12,0); 0,1 ppm (1,26); 10 ppb (0,158); 1,0 ppb (0,015). Intensitatea de emisie a H_2SO_4 0,05 M este neglijabilă. Să se traseze curba de calibrare pentru fluorescența chininei și să se determine conținutul de chinină al probei originale de apă tonică.

342. Un compus organic este determinat prin spectrometrie de fluorescență moleculară, cu excitarea la 600 nm. Ca sursă de excitare a spectrofluorimetrului se utlizează o lampă cu arc de xenon iar ca detector un tub fotomultiplicator. Compusul prezintă o absorbtivitate molară $\varepsilon_{250nm} = 15000$ L $mol^{-1}cm^{-1}$ la $\lambda = 250$ nm și $\varepsilon_{500nm} = 4000$ $Lmol^{-1}cm^{-1}$. Se presupune că randamentul cuantic de fluorescență este același pentru cele două lungimi de undă. Se cere:
a) din aceste informații să se estimeze raportul dintre semnalul obținut la excitarea $\lambda = 250$ nm și cel cu excitarea $\lambda = 500$ nm;
b) ce alte presupuneri trebuiesc făcute?

343. Litiul a fost determinat dintr-o probă de ser prin spectrometrie de emisie atomică, utilizând metoda adaosurilor standard. Trei probe alicote cu volumul de 0,5 mL sunt adăugate la volume de câte 5 mL apă distilată. La acestea se adaugă 0; 10,0 și 20 μL soluție standard de 0,05 M LiCl. Semnalele emise, exprimate în unități arbitrare, sunt: 23,00; 45,30 și 68,00 pentru cele trei soluții. Care este concentrația litiului din proba de ser, exprimată în ppm (masă/volum)?

344. O probă cu masa m = 1,2456 g care conține sodiu este dizolvată, diluată la 100 mL și analizată utilizând o linie a sodiului la $\lambda = 590$ nm. Să se determine conținutul de sodiu din proba originală, folosind datele experimentale de mai jos:

C_{Na} (mg/L)	Valoarea emisiei înregistrate (unități arbitrare)
0,5	24
1,0	49
2,0	103
2,5	120
4.0	190
Proba necunoscută	121

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

345. O probă cu masa m = 2,9674 g care conține zinc este dizolvată în acid diluat, apoi diluată la 100 mL și analizată prin spectrometrie de absorbție atomică. Să se determine conținutul de zinc, exprimat în ppm, din proba originală folosind următoarele rezultate experimentale:

C_{Zn} (μg/mL)	Absorbanța	C_{Zn} (μg/mL)	Absorbanța
1,00	0,110	7,00	0,670
3,00	0,300	20,00	0,790
5,00	0,540	Proba necunosc.	0,370
6,00	0,670		

346. Un compus organic care conține calciu este supus unei analize cantitative pentru determinarea acestuia. Compusul, cântărind m = 0,7350g, este dizolvat, diluat la 100 mL și se compară intensitatea sa de emisie moleculară cu intensitățile unei serii de standarde. Să se determine procentul de calciu din probă, folosind următoarele date experimentale:

C_{Ca} (mg/mL)	Intensit.emisiei (unit.arbitrare)	C_{Ca} (mg/mL)	Intensit.emisiei (unit.arbitrare)
0,50	23	1,25	58
0,75	35	1,50	70
1,00	45	Proba necunosc.	62

347. O probă de fier cu masa m = 0,9421 g conținând cantități infime de cupru este analizată prin spectrometrie de absorbție atomică folosind metoda adaosului standard. Fierul este dizolvat în acid și diluat la 100mL, utilizând în acest sens un balon cotat. Se ia o porție cu volumul de 25 mL de soluție și se adaugă 25 mL de soluție de cupru cu concentrația 4,5 ppm. Să se calculeze concentrația de cupru (în ppm) din proba organică, folosind datele care urmează;

Absorbanța probei = 0,220

Absorbanța probei cu standard adăugat = 0,310.

348. O serie de soluții (de 50 mL fiecare) conținând concentrații diferite de ioni de zinc au fost complexate cu un exces de 8-hidroxichinolină și extrase în 100 mL de cloroform. Ulterior s-a determinat fluorescența fiecărei soluții, rezultatele experimentale fiind cuprinse în tabelul de mai jos.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

C_{Zn} (mg/100mL)	Fluorescența înreg. (T,%)	C_{Zn} (mg/100mL)	Fluorescența înreg. (T,%)
3,00	15,2	12,00	61,0
4,00	20,1	14,00	72,3
6,00	31,0	16,00	85,7
8,00	39,8	18,00	95,3
10,00	51,1	20,00	100,0

O soluție necunoscută a fost tratată în același mod ca și soluția standard și s-a obținut fluorescența de 37% (exprimată în unități de transmitanță procentuală). Să se determine concentrația zincului, exprimată în mg/100 mL și în moli/L.

349. Se presupune că pentru 10,3 μg tetraciclină/mL ser, se înregistrează o fluorescență de 53,7% T. Să se calculeze fluorescența obținută pentru 7,0; 4,3 și 3,5 g/mL ser. Pe baza acestor date, să se calculeze cantitatea totală de tetraciclină aflată în sângele unui câine, dacă acesta are 1,890 L sânge și dacă pentru 1 mL de ser se înregistrează o fluorescență de 25,7%T.

350. O cantitate necunoscută de riboflavină (10 tablete) a fost dizolvată în 1,00 L apă distilată. Din această soluție s-a luat 1,00 mL, s-a diluat până la 1,00 L și s-a măsurat fluorescența (T = 42,00%). O soluție standard care conține 9,05 mg riboflavină/L are o intensitate de fluorescență de T = 32%. Să se determine cantitatea medie de riboflavină aflată în fiecare tabletă.

351. O soluție de clorhidrat de tiamină prezintă o fluorescență exprimată în unități de transmisie procentuală, T = 52,3%. S-a luat o probă de 5,00 mL în care s-au adăugat 5,00 mL dintr-o soluție standard (0,2 mg clorhidrat de tiamină/L). Soluția obținută are o intensitate de fluorescență de T = 67,00%. Să se determine concentrația de tiamină din soluția necunoscută.

352. O soluție necunoscută conținând elementul X a fost amestecată cu probe alicote dintr-o soluție standard a elementului X, pentru analiza prin spectrometrie de absorbție atomică în vizibil și ultraviolet. Soluția standard conține 1000 μg/mL din elementul X. Se cere:

V, mL probă necunoscută	V,mL soluție standard	Volumul total,mL	Absorbanță, A
10,00	0,00	100,00	0,163
10,00	1,00	100,00	0,240
10,00	2,00	100,00	0,319

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

10,00	3,00	100,00	0,402
10,00	4,00	100,00	0,478

a) să se calculeze concentrația (μg X/mL) a soluției standard adăugate în fiecare soluție;

b) să se traseze graficul pentru metoda adaosurilor standard cu datele din tabelul de mai sus și să se determine concentrația elementului X în proba necunoscută.

353. Manganul a fost utilizat ca standard intern pentru măsurarea fierului prin spectrometria de absorbție atomică. Un amestec standard conținând 2,00 μg Mn/mL și 2,50 μg Fe/mL dă un raport al semnalelor (semnalul Fe/semnalul Mn) = 1,05. Un amestec cu volumul de 6 mL a fost preparat prin amestecarea a 5 mL soluție necunoscută de Fe cu un mL soluție conținând 13,5 μg Mn/mL. Absorbanța acestui amestec la lungimea de undă a Mn este 0,128, iar la lungimea de undă a Fe este 0,185. Să se calculeze molaritatea Fe în soluția necunoscută.

354. Litiul a fost determinat prin metoda adaosurilor standard folosind sperctrometria de emisie atomică. Folosind datele experimentale din tabelul alăturat, să se calculeze concentrația litiului în proba necunoscută, știind că soluția standard de litiu conține 1,62 μgLi/mL.

V, mL probă necunoscută	V, mL soluție standard de Li	Volumul final,mL	Intensit.emisiei (unit.arbitrare)
10,00	0.00	100,00	309
10,00	5,00	100,00	452
10,00	10,00	100,00	600
10,00	15,00	100,00	765
10,00	20,00	100,00	906

355. O serie de standarde de potasiu dau, la lungimea de undă λ = 404,3nm următoarele intensități de emisie:

Proba (μg K/mL)	Emisia relativă	Proba (μg K/mL)	Emisia relativă
Blanc (fond)	0	20,00	486
5,00	124	30,00	712
10,00	243	Proba necunosc.	417

Să se determine concentrația potasiului în proba necunoscută.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

356. O serie de probe de Ca și Cu au fost măsurate în vederea determinării prin spectrometrie de absorbție atomică a fiecărui element, obținându-se astfel următoarele date:

C_{Ca} (μg/mL)	$A_{422,7nm}$	C_{Cu} (μg/mL)	$A_{324,7nm}$
1,00	0,086	1,00	0,142
2,00	0,177	2,00	0,292
3,00	0,259	3,00	0,438
4,00	0,350	4,00	0,576

Se cere:

a) să se determine absorbanța relativă medie ($A_{324,7nm}/A_{422,7nm}$) produsă de concentrații egale (μg/mL) de Ca și Cu.

b) cuprul a fost adăugat ca un standard intern în determinarea Ca. O probă cunoscută care conține 2,47 μg Cu/mL dă $A_{324,7nm}$ = 0,269 și $A_{422,7nm}$ = 0,218. Să se calculeze concentrația Ca, exprimată în μg/mL.

357. Pentru atomii de Ca, prima stare excitată este asigurată prin absorbția radiației cu λ = 422,70 nm. Se cere:

a) care este diferența de energie (exprimată în kJ/mol) între starea fundamentală și starea excitată?

b) se consideră că degenerescența relativă $g^*/g_0 = 3$ pentru Ca. Care este valoarea raportului N^*/N_0 la T = 2200 K?

c) care va fi valoarea raportului N^*/N_0 la T = 6000 K ?

358. O prismă optică având indicele de difracție $n = \sqrt{2}$ și unghiul A = 90°, are una din fețe $n\sqrt{\frac{3}{2}}$. Să se calculeze :

a) unghiul de incidență al razei de lumină pe prima față, pentru ca aceasta să poată emerge din sticlă;

b) domeniul de variație al unghiului prismei, pentru ca raza de lumină incidentă pe prima față sub unghiul i = 45° să poată emerge prin prismă.

359. O rețea de difracție este realizată cu 20 trăsături/mm. Presupunând că unghiul Θ = i, rețeaua este utilizată pentru primul ordin de difracție. Se cere:

a) să se calculeze unghiul Θ pentru λ = 40 μm;

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

b) ce regiune spectrală corespunde lungimii de undă $\lambda = 40$ μm;
c) pentru ce ordin secund de difracție se cere lungimea de undă λ' ce se reflectă sub unghiul Θ de la punctul a).

360. O rețea de difracție care posedă 1600 linii și lățimea de 4 cm, este iluminată sub unghiul de incidență i = 15°, cu radiație optică a cărei lungime de undă este $\lambda = 420$ nm. Se cere să se calculeze:
a) unghiul de difracție Θ sub care se formează max. de ordinul al doilea;
b) unghiul de difracție Θ' sub care se formează max. de ordinul al doilea;
c) numărul total al maximelor luminoase care se pot forma.

361. Într-un experiment se folosește un fascicol de lumină monocromatică cu $\lambda = 500$ nm, în următoarele situații:
1) fascicolul cade normal pe o rețea de difracție;
2) fascicolul cade pe suprafața unei prisme al cărui unghi de refringență este A = 60°. Se cere:
a) să se calculeze valoarea constantei rețelei,știind că maximul de ordinul al doilea se obține pentru $\alpha_2 = 80°$;
b) ordinul maxim al spectrului de difracție care se poate obține;
c) indicele de refracție al prismei cunoscând că unghiul $\delta_{min} = 30°$;
d) sub ce unghi de incidență trebuie să cadă raza de lumină pe prima față a prismei, pentru ca ea să se reflecte total pe cealaltă față.

362. O rețea de difracție având N = 99 trăsături/mm și lungimea (în direcție transversală pe trăsături) l = 1 cm, este iluminată normal cu radiație electromagnetică ce corespunde liniei de rezonanță (din domeniul ultravioletului fotografic) a atomilor de bor, maximele de difracție fiind înregistrate pe o placă fotografică așezată în planul focal al unei lentile convergente. Știind că maximul de difracție de ordinul 2 se obține pentru radiațiile difractate sub unghiul $\Theta = 2°50'$ față de direcția de incidență, precum și faptul că pentru maximele de ordin mare se poate observa că linia de rezonanță studiată constă de fapt din două componente spectrale apropiate, să se evalueze:
a) lungimea de undă (medie) corespunzătoare liniei de rezonanță a borului;
b) câmpul disperisiv în spectrul de ordinul trei;
c) diferențele $\Delta\lambda$ a lungimilor de undă ce corespund componentelor spectrale care alcătuiesc linia de rezonanță a borului;

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

CAPITOLUL IV
Spectrometria de raze X

4.1. Aspecte generale

Spectrometria de raze X folosește fenomenele de emisie, absorbție și difracție a radiațiilor electromagnetice din domeniul razelor X, fenomene care se produc la nivel atomic. Pentru obținerea emisiei de raze X se folosește excitarea realizată prin bombardarea probei cu fascicole de fotoni cu energie ridicată sau fascicole de electroni puternic accelerați. Energia preluată de probă prin ciocnire face să fie expulzați electronii din atomii țintei, de pe straturile interioare ale învelișului electronic al atomului. Când electronul de pe un nivel energetic superior trece în locul rămas liber după expulzare, excesul de energie dintre cele două nivele între care se efectuează tranziția, este emis sub formă de radiație X. Lungimile de undă corespunzătoare energiei acestor tranziții sunt mici, de ordinul 0,01 nm la 1nm.

Spre deosebire de cazul spectrometriilor atomice în vizibil și ultraviolet, în cazul emisiei de raze X se modifică în primul rând numărul cuantic principal și de aceea spectrele de raze X sunt mai sărace în linii și mai ușor de interpretat. Aceste linii se denumesc în funcție de nivelele energetice între care se realizează tranziția. Astfel, dacă tranzițiile se realizează către stratul K, liniile de emisie vor fi denumite K_α, K_β, K_γ..., către stratul L, vor fi denumite L_α, L_β, L_γ...etc. Având în vedere că pentru n = 2, 3, 4..., nivele energetice sunt scindate și deci, sunt posibile mai multe tranziții, vor apărea în notare cu indici suplimentari, ca de exemplu: K_{α_1},K α_2....

Frecvențele radiațiilor X caracteristice, emise de către probă sunt proporționale cu pătratul numărului de ordine al elementului căruia îi aparțin, conform legii date de către Moseley:

$$\nu = R(z-\sigma)^2\left(\frac{1}{n_1^2}-\frac{1}{n_2^2}\right) \qquad (4.1)$$

unde R este constanta lui Rydberg (R = 10973742 m^{-1}), z este numărul de ordine al elementului respectiv din probă, n_1 și n_2 numerele cuantice principale ale nivelelor între care se produce tranziția, iar σ este constanta de ecranare, care arată cu cât este mai mică sarcina efectivă a nucleului față de numărul de ordine datorită ecranării sale.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Intensitatea unei linii de emisie de raze X depinde de: intensitatea repartiției pe lungimi de undă a energiei de excitare; de numărul de particule care emit; de grosimea probei; de o constantă a instrumentului (E). Dacă se notează cu N numărul de fotoni din unitatea de timp pentru linia K α, intensitatea liniei respective poate fi descrisă cu ajutorul ecuației:

$$N_K = A \cdot E \cdot l \int \mu_e(\lambda) N_o(\lambda) d\lambda \qquad (4.2)$$

unde $\mu_e(\lambda)$ este un coeficient liniar de absorbție care depinde de lungimea de undă λ; $N_0(\lambda)$ reprezintă numărul de fotoni cu lungimea de undă corespunzătoare, iar integrala arată că radiația X emisă de probă este excitată de toate radiațiile sursei primare, care se află între cea cu energia minimă necesară excitării liniei K_α, notată și ca limită a spectrului λ_K.

Spectrele de emisie atomică în domeniul razelor X sunt utilizate în analiza calitativă a unor probe, când se identifică liniile principale mai intense K și L, cât și în scopuri cantitative, când se măsoară intensitatea liniilor respective.

4.2 Probleme

363. Să se calculeze tensiunea de accelerare U, necesară funcționării unui tub de raze X, dacă spectrul continuu (de frânare) al anticatodului are lungimea de undă minimă egală cu 0,0206 nm. Se dau constantele: h = 6,625 10^{-34} J s; c = 3 10^8 m/s; e = 1,6 10^{-19} C.

364. Lungimile de undă corespunzătoare liniei K_α pentru elementele ^{12}Mg, ^{13}Al și ^{14}Si măsurate experimental sunt 987 pm, 832 pm și respectiv 711 pm. Să se calculeze constanta de ecranare σ pentru aceste elemente. Se dă valoarea constantei R = 1,09736 10^7 m^{-1}.

365. Lungimea de undă corespunzătoare liniei de emisie λ_{K_α} din spectrul caracteristic al molibdenului (z = 42) este egală cu 70,8 pm. Să se calculeze lungimea de undă λ_{K_α} din spectrul caracteristic al argintului (z = 47). Constanta de ecranare pentru cele două elemente se consideră σ = 1,00.

366. Folosind legea lui Moseley, să se calculeze:
a) lungimea de undă corespunzătoare liniei K_α pentru aluminiu (z = 13) și pentru cobalt (z= 37);

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

b) diferența energiilor de legătură a electronilor K și L în cazul vanadiului ($z = 23$). Se cunosc valorile constantelor h, c, e, R și σ.

367. Radiația X obținută sub o tensiune de accelerare a fascicolului de electroni egală cu 50kV, este difractată pe un cristal cubic de KCl, care are masa moleculară relativă egală cu 74,6 și densitatea egală cu 1,99 10^3 kg m^{-3}. Cunoscând valoarea constantei lui Planck, h, sarcina electrică a electronului, e, și viteza luminii în vid, c, să se calculeze:
a) lungimea de undă minimă, corespunzătoare conținutului de radiație;
b) unghiul sub care se obține maximul de difracție de ordinul unu.

368. Într-un tub de raze X spectrul continuu are limita spre lungimi de undă scurte $\lambda_0 = 0{,}041$ nm. Să se calculeze:
a) energia unui foton cu lungimea de undă considerată mai sus;
b) tensiunea de accelerare a electronilor din tubul de raze X, care au produs acest spectru;
c) lungimea de undă de Broglie asociată electronilor, în aproximația relativistă.
Se consideră cunoscute: constanta lui Planck h, masa de repaus a electromului m_0 și viteza luminii în vid, c.

369. Utilizând un tub de raze X cu anodul din wolfram și un cristal analizor din LiF (d = 2,01A), s-a observat un maxim foarte puternic de fluorescența de raze X pentru un metal necunoscut, a fost observat sub un unghi $2\Theta = 69{,}36^o$. Să se calculeze lungimea de undă și să se identifice metalul.

370. Un litru dintr-o apă de mare este procesat pentru înlăturarea metalelor alcaline și alcalino-pământoase. Metalele separate nichel, mangan și zinc sunt colectate cantitativ pe o hârtie de filtru SA-2 (aria efectivă = 14,5 cm^2). Intensitățile razelor X au fost măsurate și corectate pentru contribuția fondului și se obține: $I_{Ni} = 5{,}00$ cps; $I_{Mn} = 0{,}4$ cps; $I_{Zn} = 6{,}0$ cps. Standardele SA-2 utilizate pentru calibrarea spectrometrului au următoarele valori pentru corecția fondului: Ni = 59 cps μg^{-1} cm^2; Mn = 27 cps μg^{-1} cm^2; Zn = 17,4 cps μg^{-1} cm^2. Să se calculeze concentrațiile acestor metale în apa de mare, exprimate în ppb.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

CAPITOLUL V
Spectrometria de masă

5.1. Aspecte generale

Spectrometria de masă reprezintă o tehnică de investigare și analiză, având drept scop: determinarea cât mai precisă a maselor atomice; identificarea izotopilor cât și separarea și determinarea abundenței lor relative; stabilirea defectelor de masă și a modului de formare a diferiților nucleoni; determinarea maselor moleculare; stabilirea formulei moleculare; elucidarea structurii substanței; analiza cantitativă a amestecurilor; determinarea tăriei legăturilor, etc. În rezolvarea tuturor acestor probleme spectrometria de masă se bazează pe posibilitatea obținerii ionilor, a separării acestora în funcție de raportul dintre masă și sarcină m/q, precum și a înregistrării acestora.

Principiul spectrometriei de masă constă în bombardarea probei cercetate cu ajutorul unui fascicol de electroni accelerați ce are ca efect apariția ionului molecular M^+ și apoi a unor fragmente ionice și a unor radicali:

$$M \rightarrow M^+ \rightarrow M_1^+ + M_2^{\cdot} \text{ sau } M_1^{+\cdot} + M_2 \qquad (5.1)$$

operație urmată de accelerarea ionilor pozitivi formați și de separarea lor în funcție de masă (mai corect, ca funcție de raportul m/q). Deși în sursa de ioni se produc și ioni negativi, majoritatea spectrometrelor de masă detectează numai ionii pozitivi.

5.2. Probleme

371. Într-un spectrograf de masă Dempster se analizează fascicolul monoenergitic formta din ioni de $^6Be^+$ și $^7Be^+$. Tensiunea de accelerare este U = 5 kV, iar inducția magnetică B = 0,5 T. Care este distanța dintre cele două linii corespunzătoare izotopilor ^6Be și ^7Be. Se dau: $m^6_{Be} = 6u$; $m^7_{Be} = 7u$; $1u = 1{,}67\ 10^{-27}$ kg; $e = 1{,}6\ 10^{-19}$ C.

372. Într-un spectrograf de masă Dempster se analizează compoziția izotopică a clorului. Care este raportul razelor traiectoriilor semicirculare ale ionilor din cele două specii izotopice ^{35}Cl și ^{37}Cl? Ionii celor două specii au aceeași sarcină electrică și sunt accelerați sub aceeași tensiune. Se dau: $m^{35}_{Cl} = 35u$; $m^{37}_{Cl} = 37u$.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

373. Câmpul electric dintre plăcile selectorului de viteze al unui spectrograf de masă Bainbridge este de 1200 V/cm, iar câmpul magnetic în ambele regiuni are inducția B = 0,67 T. Un fascicol de neon odată ionizat, se mișcă în câmpul magnetic pe o traiactorie circulară de rază r = 7,28 cm. Să se determine numărul de masă al acestui izotop al neonului.

374. Doi ioni pozitivi având aceeași sarcină electrică q și mase diferite, m_1 și m_2, sunt accelerați orizontal pornind din repaus, de către o diferență de potențial U. Ei intră apoi într-o regiune în care există un câmp magnetic de inducție B, normală la planul traiectoriei.

a) să se arate că dacă fascicolul intră în câmpul magnetic de-a lungul axei Ox, valoarea coordonatei y, pentru fiecare ion, la momentul t, este aproximativ:

$$y = Bx^2\left(\frac{q}{8mV}\right)^{\frac{1}{2}}$$

b) poate fi folosit acest dispozitiv la separarea izotopilor?

375. Următorul spectru de masă a fost obținut pentru o amină care conține patru atomi de carbon. Care este acest compus?

m/z	Abund.relativă	m/z	Abund.relativă
17	1,90	43	3,10
27	0,75	44	100,00
28	4,20	45	2,80
29	9,10	56	2,30
30	2,90	57	1,60
31	4,10	58	10,00
32	0,39	59	0,41
33	1,10	71	0,39
39	2,00	72	2,30
40	0,75	73	1,20
41	9,40	74	0,07
42	6,00		

376. Următorii compuși sunt izomeri ai cetonelor. Identificarea completă trebuie să fie posibilă luând în considerare despicările și rearanjărilor Molafferty. Să se identifice compușii utilizând aceste procese:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Cetona 1		Cetona 2	
m/z	Abund. relativă	m/z	Abund. relativă
27	14,80	27	49,40
28	4,40	28	10,90
29	33,70	29	68,30
30	0,80	30	1,70
39	7,70	39	12,80
40	1,00	40	1,60
41	26,20	41	23,00
42	3,80	42	8,00
43	100,00	43	100,00
44	2,20	44	3,30
55	2,70	55	3,10
56	9,00	56	1,90
57	27,40	57	76,10
58	1,30	58	2,60
71	0,90	71	45,60
72	17,10	72	2,50
83	0,80	73	-
85	2,40	85	2,00
100	3,50	100	19,90
101	0,20	101	1,80

377. Primul lucru evident îm prevederea existenței unui anumit compus anorganic este spectrul dat de un spectrometru de masă prevăzut cu un analizor bazat pe măsurarea "timpului de zbor". Următoarele date au fost măsurate pe o placă fotografică sau pe ecranul unui osciloscop și au fost obținute două picuri asemenea celor M + 1. Să se identifice compusul:

m/z	Abund. relativă	m/z	Abund. relativă
111	100	128	6
112	10	129	15
113	100	130	7
114	12	144	33
127	15	146	33

378. Spectrul de masă este obținut cu ajutorul unui spectrometru de masă cu analizor bazat pe măsurarea "timpului de zbor" cu lungimea de 100 cm și o tensiune de accelerare de 3000V. Să se calculeze timpul necesar pentru ca $C_2H_2^+$ (un ion de masă coborâtă), $C_6H_3^+$ și $C_6H_6^+$ să atingă detectorul

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

BIBLIOGRAFIE

/1/. Alen J. Bard, L. R. Faulkner, Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications. John Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto,1980.

/2/. G. D. Christian, J. E. O'Reilly, Instrumental Analysis, Allyn and Bacon Inc., Boston, London, Sydney, Toronto,1986.

/3/. T. P. Hadjioannu, G. D. Christian, C. E. Efstathion, D. P. Nikolellis, Problem Solving in Analytical Chemistry, Pergamon Press, Oxford, New York, Beijing, Frankfurt, Sao Paolo, Sydney, Tokyo, Toronto, 1988.

/4/. C. Luca, Al. Duca,I. Al. Crișan, Chimie analitică și analiză instrumentală, Editura didactică și pedagogică, București,1981.

/5/. Yu Lyalikov,M. Bulatov, V. Bodyu, S. Krachun, Problems in Physicochemical Methods of Analysis, Mir Publishers, Moskow, 1974.

/6/. A. Muskalin, A. Khrapkovsky, S. Shaikind, S. Efros, Problems in Quantitative Analysis,Mir Publishers, Moskow, 1975.

/7/. D. C. Harris, Quantitative Chemical Analysis, Second Edition, W. H. Freemann and Company, New York, 1987.

/8/. S. E. Marahan, Quantitative Chemical Analysis, Brooks/Cole Publishing Company, Monterey, California, USA, 1986.

/9/. Howard A. Strabel,W. R. Heinemann, Chemical Instrumentation; A Systematic Approach, Third Edition, John Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, 1989.

/10/. Ion Gh. Tănase, Analiză instrumentală, partea I-a, Metode electrochimice de analiză, Universitatea București, 1991.

/11/. Ion Gh. Tănase, Metode instrumentale de analiză, partea a II-a, Metode spectrometrice de analiză, Universitatea București, 1991.

/12/. Ion Gh. Tănase, Metode instrumentale de analiză, partea I-a, Metode electrochimice de analiză, Editura Universității București, 1993.

/13/. Ion Gh. Tănase, Metode instrumentale de analiză, partea a II-a, Metode spectrometrice, Editura Universității București, 1994.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Anexa 1

Potențiale standard și potențiale formale de electrod

(vs. ENH. la 25°C)

Elementul chimic și reacția de reducere	Potențial standard ε^0, Volți	Potențial formal, $\varepsilon^{0'}$, Volți
1	2	3
Aluminiu		
$Al^{3+} + 3e^- \Leftrightarrow Al_{(s)}$	-1,662	
$AlCl_2^+ + 3e^- \Leftrightarrow Al_{(s)} + Cl^-$	-1,802	
$AlF_6^{3-} + 3e^- \Leftrightarrow Al_{(s)} + 6F^-$	-2,069	
$Al(OH)_4^- + 3e^- \Leftrightarrow Al_{(s)} + 4HO^-$	-2,330	
Argint		
$Ag^{2+} + e^-$ Ag^+		+2,00 în $HClO_4$ 4 M +1,929 în HNO_3 4M
$Ag + e^- \Leftrightarrow Ag_{(s)}$	+0,7994	+0,228 în HCl 1M +0,792 în $HClO_4$ 1M +0,770 în H_2SO_4 1M
$Ag_2C_2O_{4(s)} + 2e^- \Leftrightarrow Ag_{(s)} + C_2O_4^{2-}$	+0,465	
$AgN_{3(s)} + e^- \Leftrightarrow Ag_{(s)} + N_3^-$	+0,293	
$AgCl_{(s)} + e^- \Leftrightarrow Ag_{(s)} + Cl^-$	+0,222	+2,228 în KCl 1M
$AgBr_{(s)} + e^- \Leftrightarrow Ag_{(s)} + Br^-$	+0,073	
$Ag(S_2O_3)_2^{3-} + e^- \Leftrightarrow Ag_{(s)} + 2S_2O_3^{2-}$	+0,017	
$AgI_{(s)} + e^- \Leftrightarrow Ag_{(s)} + I^-$	-0,151	
$Ag_2S_{(s)} + H^+ + e^- \Leftrightarrow 2Ag_{(s)} + SH^-$	-0,272	
$Ag(CN)_2^- + e^- \Leftrightarrow Ag_{(s)} + 2CN^-$	-0,310	
Arsen		
$H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e^- \Leftrightarrow H_3AsO_3 + H_2O$	+0,559	+0,557 în HCl 1M
$H_3AsO_3 + 3H^+ + 3e^- \Leftrightarrow As_{(s)} + 3H_2O$	+0,248	
$As_{(s)} + 3H^+ + 3e^- \Leftrightarrow AsH_{3(g)}$	-0,600	

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

1	2	3
Bariu		
$Ba^{2+} + 2e^- + Hg \Leftrightarrow Ba(Hg)$	-1,717	
$Ba^{2+} + 2e^- \Leftrightarrow Ba$	-2,906	
Beriliu		
$Be^{2+} + 2e^- \Leftrightarrow Be$	-1,850	
Bismut		
$BiO^+ + 2H^+ + 3e^- \Leftrightarrow Bi_{(s)} + H_2O$	+0,320	
$Bi^{3+} + 3e^- \Leftrightarrow Bi_{(s)}$	+0,200	
$BiCl_4^- + 3e^- \Leftrightarrow Bi_{(s)} + 4Cl^-$	+0,160	
$BiOCl_{(s)} + 2H^+ + 3e^- \Leftrightarrow Bi_{(s)} + H_2O + Cl^-$	+0,160	
Brom		
$BrO_3^- + 6H^+ + 5e^- \Leftrightarrow 1/2Br_{(l)} + 3H_2O$	+1,520	
$Br_{2(aq)} + 2e^- \Leftrightarrow 2Br^-$	+1,087	
$Br_{2(l)} + 2e^- \Leftrightarrow 2Br^-$	+1,051	
$BrO_3^- + H_2O + 2e^- \Leftrightarrow Br^- + 2HO^-$	+0,760	
$BrO_3^- + 3H_2O + 6e^- \Leftrightarrow Br^- + 6HO^-$	+0,610	
Bor		
$2B_{(s)} + 6H^+ + 6e^- \Leftrightarrow B_2H_{6(g)}$	-0,143	
$B_4O_7^{2-} + 14H^+ + 12e^- \Leftrightarrow 4B_{(s)} + 7H2O$	-0,792	
$B(OH)_3 + 3H^+ + 3e^- \Leftrightarrow B_{(s)} + 3H_2O$	-0,869	
Cadmiu		
$Cd^{2+} + 2e^- \Leftrightarrow Cd$(în Hg)	-0,380	
$Cd^{2+} + 2e^- \Leftrightarrow Cd_{(s)}$	-0,402	
$Cd(C_2O_4) + 2e^- \Leftrightarrow Cd_{(s)} + C_2O_4^{2-}$	-0,522	
$Cd(C_2O_4)_2^{2-} + 2e^- \Leftrightarrow Cd_{(s)} + 2C_2O_4^{2-}$	-0,572	
$CdS_{(s)} + 2e^- \Leftrightarrow Cd_{(s)} + S^{2-}$	-1,175	
$Cd(NH3)_4^{2+} + 2e^- \Leftrightarrow Cd_{(s)} + 4NH_3$	-0.613	

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

1	2	3
Calciu		
$Ca + 2H^+ + 2e^- \Leftrightarrow CaH_{2(s)}$	+0,776	
$Ca2+_{(s)} + 2H+ + 2 \Leftrightarrow Ca$(în Hg)	-2,003	
$Ca^{2+} + 2e^- \Leftrightarrow Ca_{(s)}$	-2,868	
$Ca(acetat)^+ + 2e^- \Leftrightarrow Ca_{(s)}$ + acetat	-2,891	
$CaSO_{4(s)} + 2e^- \Leftrightarrow Ca_{(s)} + SO_4^{2-}$	-2,936	
$Ca(malonat)_{(s)} + 2e^- \Leftrightarrow Ca_{(s)}$ + malonat	-3,608	
Carbon		
$C_2H_{2(g)} + 2H^+ + 2e^- \Leftrightarrow C_2H_{2(g)}$	+0,731	
	+0,700	
$CH_3OH + 2H^+ + 2e^- \Leftrightarrow CH_{4(g)} + H_2O$	+0,588	
$(CN)_2 + 2H^+ + 2e^- \Leftrightarrow 2HCN$	+0,373	
$H_2CO + 2H^+ + 2e^- \Leftrightarrow CH_3OH$	+0,232	
$HCOOH + 2H^+ + 2e^- \Leftrightarrow H_2CO + H_2O$	+0,056	
$CO_{2(g)} + 2H^+ + 2e^- \Leftrightarrow CO_{(g)} + H_2O$	-0,116	
$C_{(s)} + 4H^+ + 4e^- \Leftrightarrow CH_{4(g)}$	-0,132	
$CO_{2(g)} + 2H^+ + 2e^- \Leftrightarrow C_2H_{2(g)}$	+0,731	
$2CO_2 + 2H^+ + 2e^- \Leftrightarrow H_2C_2O_4$	-0,490	
Ceriu		
$Ce^{4+} + e^- \Leftrightarrow Ce^{3+}$		+1,700 în $HClO_4$ +1,440 în H_2SO_4 +1,610 în HNO_3 +1,280 în HCl
$Ce^{3+} + 3e^- \Leftrightarrow Ce_{(s)}$	-2,335	
Cesiu		
$Cs^+ + e^- \Leftrightarrow Cs_{(s)}$	-2,923	
$Cs^+ + e^- + Hg \Leftrightarrow Cs(Hg)$	-2,923	
Clor		
$HClO_2 + 2H^+ 2e^- \Leftrightarrow HOCl + H_2O$	+1.640	

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

1	2	3
$HClO + H^+ + e^- \Leftrightarrow 1/2Cl_{2(g)} + H_2O$	+1,630	
$ClO_3^- + 6H^+ + 5e^- \Leftrightarrow 1/2Cl_{2(g)} + 3H_2O$	+1,470	
$Cl_{2(aq)} + 2e^- \Leftrightarrow 2Cl^-$	+1,3905	
$Cl_{2(g)} + 2e^- \Leftrightarrow 2Cl^-$	+1,358	
$ClO_3^- + 3H^+ + 2e^- \Leftrightarrow HClO_2 + H_2O$	+1,210	
$ClO_4^- + 2H^+ + e^- \Leftrightarrow ClO_3^- + H_2O$	+1,190	
$ClO_3^- + 2H^+ + e^- \Leftrightarrow ClO_{2(s)} + H_2O$	+1,150	
$ClO_{2(s)} + e^- \Leftrightarrow ClO_2^-$	+0,954	
<u>Crom</u>		
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \Leftrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1,330	
$CrO_4^{2-} + 4H_2O + 3e^- \Leftrightarrow Cr(OH)_{3(s)} + 5HO^-$	-0,130	
$Cr^{3+} + e^- \Leftrightarrow Cr^{2+}$	-0,408	
$Cr^{3+} + 3e^- \Leftrightarrow Cr_{(s)}$	-0,744	
$Cr^{2+} + 2e^- \Leftrightarrow Cr_{(s)}$	-0,910	
<u>Cobalt</u>		
$Co^{3+} + e^- \Leftrightarrow Co^{2+}$	+1,808	+1,817 î,H_2SO_4 +1,850 în HNO_3 +0,370 în NH_4NO_3
$[Co(NH_3)_5(H_2O)]^{3+} + e^- \Leftrightarrow [Co(NH_3)_5(H_2O)]^{2+}$	+0,100	
$Co^{2+} + 2e^- \Leftrightarrow Co_{(s)}$	-0,277	
$Co(OH)_2 + 2e^- \Leftrightarrow Co + 2HO^-$	-0,730	
$Co^{3+} + 3e^- \Leftrightarrow Co_{(s)}$	-0,744	
<u>Cupru</u>		
$Cu^+ + e^- \Leftrightarrow Cu_{(s)}$	+0,521	
$Cu^{2+} + 2e^- \Leftrightarrow Cu_{(s)}$	+0,337	
$Cu^{2+} + 2e^- \Leftrightarrow Cu^+$	+0,153	
$CuCl_{(s)} + e^- \Leftrightarrow Cu_{(s)} + Cl^-$	+0,137	
$Cu(IO_3)_{2(s)} + 2e^- \Leftrightarrow Cu_{(s)} + 2IO_3^-$	-0,079	

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

1	2	3
$Cu(etilendiamină)^{2+} + e^- \Leftrightarrow Cu_{(s)}$ + 2etilendiamină	-0,119	
$CuI + e^- \Leftrightarrow Cu_{(s)} + I^-$	-0,185	
$Cu(EDTA)^{2-} + 2e^- \Leftrightarrow Cu_{(s)}$ + $EDTA^{4-}$	-0,216	
$Cu(OH)_{2(s)} + 2e^- \Leftrightarrow Cu_{(s)} + 2OH^-$	-0,222	
$Cu(CN)_2^- + e^- \Leftrightarrow Cu_{(s)} + CN^-$	-0,429	
$CuCN_{(s)} + e^- \Leftrightarrow Cu_{(s)} + CN^-$	-0,639	
Disprosium		
$Dy^{3+} + 3e^- \Leftrightarrow Dy_{(s)}$	-2,350	
Erbium		
$Er^{3+} + 3e^- \Leftrightarrow Er_{(s)}$	-2,300	
Europiu		
$Eu^{3+} + 3e^- \Leftrightarrow Eu_{(s)}$	-2,410	
$Eu^{3+} + e^- \Leftrightarrow Eu^{2+}$		-0,430 în KCl
Fier		
$Fe(fenantrolină)_3^{3+} + e^- \Leftrightarrow Fe(fenantrolină)_3^{2+}$	+1,147	
$Fe(bifenil)_2^{3+} + e^- \Leftrightarrow Fe(bifenil)_2^{2+}$	+1,120	
$FeOOH + 3H^+ + e^- \Leftrightarrow Fe^{2+} + H_2O$	+0,908	
$Fe^{3+} + e^- \Leftrightarrow Fe^{2+}$	+0,771	+0,767 în $HClO_4$ +0,746 în HNO_3 +0,732 în HCl +0,680 în H_2SO_4
$Fe(CN)_6^{3-} + e^- \Leftrightarrow Fe(CN)_6^{4-}$	+0,630	+0,710 în HCl +0,720 în $HClO_4$, H_2SO_4 1M
$FeO_4^{2-} + 3H_2O + 3e^- \Leftrightarrow FeOOH + 5HO^-$	+0,710	
Fericinium $+ e^- \Leftrightarrow$ Ferocen	+0,400	
$Fe(glutamat)^{3+} + e^- \Leftrightarrow Fe(glutamat)^{2+}$	+0,240	
$Fe^{3+} + 2e^- \Leftrightarrow Fe$	-0,440	
Fluor		
$F_2 + 2e^- \Leftrightarrow 2F^-$	+2,870	

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

1	2	3
$F_2O + 2H^+ + 4e^- \Leftrightarrow 2F^- + H_2O$	+2,153	
Gadoliniu		
$Gd^{3+} + 3e^- \Leftrightarrow Gd$	-2,400	
Galiu		
$Ga^{3+} + 3e^- \Leftrightarrow Ga$	-0,560	
$Ga(OH)_3 + 3H^+ + 4e^- \Leftrightarrow Ga + 3H_2O$	-0,419	
Germaniu		
$Ge^{2+} + 2e^- \Leftrightarrow Ge$	+0,231	
$H_2GeO_3 + 4H^+ + 4e^- \Leftrightarrow Ge + 3H_2O$	-0,131	
Gold - Aur		
$Au^+ + e^- \Leftrightarrow Au$	+1,692	
$Au^{3+} + 2e^- \Leftrightarrow Au^+$	+1,401	
$AuCl_2^- + e^- \Leftrightarrow Au + 2Cl^-$	+1,154	
$AuCl_4^- + 2e^- \Leftrightarrow AuCl_2^- + 2Cl^-$	+0,926	
Hafniu		
$Hf^{4+} + 4e^- \Leftrightarrow Hf_{(s)}$	-1,7100	
Hidrogen		
$2H^+ + 2e^- \Leftrightarrow H_{2(g)}$	0,000	
$H_2O + e^- \ 1/2H_{2(g)} + HO^-$	-0,828	
Holmiu		
$Ho^{3+} + 3e^- \Leftrightarrow Ho_{(s)}$	-1,700	
Indiu		
$In^{3+} + 3e^- \Leftrightarrow In(Hg)$	-0,313	
$In^{3+} + 3e^- \Leftrightarrow In_{(s)}$	-0,336	
$In(OH)_{3(s)} + 3e^- \Leftrightarrow In_{(s)} + 3OH^-$	-1,000	
Iod		
$H_5IO_6 + H^+ + 2e^- \Leftrightarrow IO_3^- + 3H_2O$	+1,601	
$HOI + H^+ + e^- \Leftrightarrow 1/2I2_{(s)} + H_2O$	+1,450	
$ICl_{3(s)} + e^- \Leftrightarrow 1/2I_{2(s)} + 3Cl^-$	+1,280	
$ICl_{(s)} + e^- \Leftrightarrow 1/2I_{2(s)} + Cl^-$	+1,220	
$IO3^- + 6H^+ + 5\ e^- \Leftrightarrow 1/2I_{2(s)} + 3H_2O$	+1.196	

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

1	2	3
$I_{2(aq)} + 2e^- \Leftrightarrow 2I^-$	+0,622	
$IO^{3-} + 2Cl^- + 6H^+ + 4e^- \Leftrightarrow ICl_2^- + 3H_2O$	+1,240	
$I_{2(s)} + 2e^- \Leftrightarrow 2I^-$	+0,536	
$I_3^- + 2e^- \Leftrightarrow 2I^-$	+0,536	
$IO_3^- + 3H_2O + 6e^- \Leftrightarrow I^- + 6HO^-$	+0,260	
Iridiu		
$IrCl_6^{2-} + e^- \Leftrightarrow IrCl_6^{3-}$		+1,026 în HCl1M
$IrBr_6^{2-} + e^- \Leftrightarrow IrBr_6^-$		+0,947 în NaBr 2 M
$IrO_{2(s)} + 4H^+ + e^- \Leftrightarrow 4Ir_{(s)} + 2H_2O$	+0,930	
$IrCl_6^{2-} + 4e^- \Leftrightarrow Ir_{(s)} + 6Cl^-$	0,835	
$IrI_6^{2-} + e^- \Leftrightarrow IrI_6^{3-}$		+0,485 în KI 1 M
Lantan		
$La^{3+} + e^- \Leftrightarrow La_{(s)}$	-2,520	
$La(succinat)^+ + 3e^- \Leftrightarrow La + succinat^{2-}$	-2,601	
Litiu		
$Li^+ + e^- \Leftrightarrow Li(Hg)$	-2,195	
$Li^+ + e^- \Leftrightarrow Li_{(s)}$	-3,045	
Lutețiu		
$Lu^{3+} + e^- \Leftrightarrow 3Lu_{(s)}$	-2,250	
Magenziu		
$Mg^{2+} + 2e^- + Hg \Leftrightarrow Mg(Hg)$	-1,980	
$Mg^{2+} + e^- \Leftrightarrow 2Mg_{(s)}$	-2,375	
$Mg(OH)+ + e^- \Leftrightarrow 2Mg_{(s)} + HO^-$	-2,240	
$Mg(C_2O_4)_{(s)} + 2e^- \Leftrightarrow Mg_{(s)} + C_2O_4^{2-}$	-2,493	
$Mg(OH)_{2(s)} + 2e^- \Leftrightarrow Mg_{(s)} + 2HO^-$	-2,690	
Mangan		
$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \Leftrightarrow MnO_2 + 2H_2O$	+1,595	
$Mn^{3+} + e^- \Leftrightarrow Mn^{2+}$	+1,542	

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

1	2	3
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \Leftrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	+1,510	
$MnO_{2(s)} + 4H^+ + 2e^- \Leftrightarrow Mn^{2+} + 2H_2O$	+1,229	
$MnO_4^- + e^- \Leftrightarrow MnO_4^{2-}$	+0,558	
$Mn^{2+} + 2e^- \Leftrightarrow Mn_{(s)}$	-1,182	
$Mn(OH)_{2(s)} + 2e^- \Leftrightarrow Mn_{(s)} + 2HO^-$	-1,550	
$Mn(EDTA)^- + e^- \Leftrightarrow Mn(EDTA)^{2-}$	+0,825	
Mercur		
$2Hg^{2+} + 2e^- \Leftrightarrow Hg_2^{2+}$	+0,908	
$Hg^{2+} + 2e^- \Leftrightarrow Hg_{(l)}$	+0,854	
$Hg_2^{2+} + 2e^- \Leftrightarrow 2Hg_{(l)}$	+0,792	
$Hg_2SO_{4(s)} + 4e^- \Leftrightarrow 2Hg_{(l)} + SO_4^{2-}$	+0,614	
$Hg_2Cl_{2(s)} + 2e^- \Leftrightarrow 2Hg_{(l)} + 2Cl^-$	+0,268	
$Hg_2Br_{2(s)} + 2e^- \Leftrightarrow 2Hg_{(l)} + 2Br^-$	+0,140	
Molibden		
$MoO_4^{2-} + 4H_2O + 6e^- \Leftrightarrow Mo_{(s)} + 8HO^-$	-1,050	
Neodim		
$Nd^{3+} + 3e^- \Leftrightarrow Nd_{(s)}$	-2,246	
Neptuniu		
$NpO_2^{2+} + 2e^- \Leftrightarrow NpO^{2+}$		+1,140 în HCl 1 M
$NpO^{2+} + 4H^+ + e^- \Leftrightarrow Np^{4+} + 2H_2O$		+0,740 în HCl 1 M
$Np^{4+} + e^- \Leftrightarrow Np^{3+}$		+0,140 în HCl 1 M
$Np^{3+} + e^- \Leftrightarrow 3Np_{(s)}$		-1,860 în HCl 1 M
Nichel		
$Ni(OH)_{2(s)} + 3H^+ + e^- \Leftrightarrow Ni^{2+} + 3H_2O$	+2,080	
$Ni^{2+} + 2e^- \Leftrightarrow Ni_{(s)}$	-0,231	
$Ni(CN)_4^{2-} + e^- \Leftrightarrow Ni(CN)_3^{2-} + CN^-$	-0,401	
$Ni(OH)_{2(s)} + 2e^- \Leftrightarrow Ni_{(s)} + 2HO^-$	-0,720	

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

1	2	3
Niobiu		
$1/2\ Nb_2O_5 + 5H^+ + 5e^- \Leftrightarrow Nb + 5/2H_2O$	-0,650	
Azot		
$N_2O_{(g)} + 2H^+ + e^- \Leftrightarrow N_{2(g)} + H_2O$	+1,770	
$2NO + 2H^+ + 2e^- \Leftrightarrow N_2O_{(g)} + H_2O$	+1,290	
$NO^+ + e^- \Leftrightarrow NO_{(g)}$	+1,460	
$2NH_3OH^+ + H^+ + 2e^- \Leftrightarrow N_2H_5^+ + 2H_2O$	+1,420	
$NH_3OH + H^+ + 2e^- \Leftrightarrow NH^{4+} + H_2O$	+1,350	
$N_2H_5^+ + 3H^+ + 2e^- \Leftrightarrow 2NH^{4+}$	+1,275	
$HNO_2 + H^+ + e^- \Leftrightarrow NO_{(g)} + H_2O$	+1,000	
$NO_3^- + 4H + 3e^- \Leftrightarrow NO + 2H2)$	+0,960	
$NO_3^- + 3H^+ + 2e^- \Leftrightarrow HNO_2 + H_2O$	+0,940	
$NO_3^- + 2H^+ + e^- \Leftrightarrow 1/2\ N_2O_{4(g)} + H_2O$	+0,800	
$N_{(g)} + 5H^+ + 4e^- \Leftrightarrow N_2H_5^+$	-0,230	
$N_{2(g)} + 2H_2O + 4H^+ + 2e^- \Leftrightarrow 2NH_3OH^+$	-1,870	
$3/2N_{2(g)} + H^+ + e^- \Leftrightarrow HN_3$	-3,100	
Osmiu		
$OsO_4 + 8H^+ + 8e^- \Leftrightarrow Os_{(s)} + 4H_2O$	+0,850	
$OsCl_6^{2-} + e^- \Leftrightarrow OsCl_6^{3-}$	+0,452	+0,850 în HCl 1M
Oxigen		
$O_{3(g)} + 2H^+ + 2e^- \Leftrightarrow O_{2(g)} + H_2O$	+2,070	
$O_{2(g)} + 4H^+ + 4e^- \Leftrightarrow 2H_2O$	+1,229	
$O_{2(g)} + 2H^+ + 2e^- \Leftrightarrow 2H_2O_2$	0,682	
$H_2O_{2(g)} + 2H^+ + 2e^- \Leftrightarrow 2H_2O$	+1,776	

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

1	2	3
Paladiu		
$Pd^{2+} + 2e^- \Leftrightarrow Pd_{(s)}$	+0,915	
$PdCl_6^{4-} + 2e^- \Leftrightarrow Pd_{(s)} + 6Cl^-$	+0,615	
$PdO_{3(s)} + H_2O + 2e^- \Leftrightarrow PdO_{(s)} + 2HO^-$	+0,730	
Phosphor		
$1/4\ P_{4(s)} + 3H^+ + 3e^- \Leftrightarrow PH_{3(g)}$	+0,060	
$H_3PO_4 + 2H^+ + 2e^- \Leftrightarrow H_3PO_3 + H_2O$	-0,276	
$H_3PO_3 + 2H^+ + 2e^- \Leftrightarrow H_3PO2 + H_2O$	-0,500	
$H_3PO_2 + 2H^+ + 2e^- \Leftrightarrow 1/4P_{4(s)} + 2H_2O$	-0,510	
Plumb		
$Pb^{4+} + 2e^- \Leftrightarrow Pb^{2+}$		+1,690 în HNO_3 1M
$PbO_{2(s)} + 4H^+ + SO_4^{2-} + 2e^- \Leftrightarrow PbSO_{4(s)} + 2H_2O$	+1,685	
$PbO_{2(s)} + 4H^+ + 2e^- \Leftrightarrow Pb^{2+} + 2H_2O$	+1,455	
$3PbO_{2(s)} + 2H_2O + 4e^- \Leftrightarrow Pb_3O_{4(s)} + 4HO^-$	+0,295	
$Pb_3O_{4(s)} + H_2O + 2e^- \Leftrightarrow 3PbO_{(s)} + 2HO^-$	+0,249	
$Pb^{2+} + 2e^- \Leftrightarrow Pb_{(s)}$	-0,126	
$PbF_{2(s)} + 2e^- \Leftrightarrow Pb_{(s)} + 2F^-$	-0,350	
$PbSO_{4(s)} + 2e^- \Leftrightarrow Pb_{(s)} + SO_4^{2-}$	-0,355	
Platină		
$Pt^{2+} + 2e^- \Leftrightarrow Pt_{(s)}$	+1,188	
$PtCl_4^{2-} + 2e^- \Leftrightarrow Pt_{(s)} + 4Cl^-$	+0,755	
$PtCl_6^{2-} + 3e^- \Leftrightarrow PtCl_4^{2-} + 2Cl^-$	+0,680	
Plutoniu		
$PuO2^{2+} + 4H^+ + 2e^- \Leftrightarrow Pu^{4+} + 2H_2O$	+1,040	
$Pu^{4+} + e^- \Leftrightarrow Pu^{3+}$	+0,970	
$Pu_2^{2+} + e^- \Leftrightarrow PuO_2^+$	+0,930	
$Pu^{3+} + e^- \Leftrightarrow 3Pu_{(s)}$	-2,030	

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

1	2	3
Potasiu		
$K^+ + Hg + e^- \Leftrightarrow K(Hg)$	-1,975	
$K^+ + e^- \Leftrightarrow K_{(s)}$	-2,925	
Praseodim		
$Pr^{3+} + 3e^- \Leftrightarrow Pr_{(s)}$	-2,470	
Prometiu		
$Pm^{3+} + 3e^- \Leftrightarrow Pm_{(s)}$	-2,420	
Radiu		
$Ra^{2+} + 2e^- \Leftrightarrow Ra_{(s)}$	-2,920	
Reniu		
$ReO_4^- + 2H^+ + e^- \Leftrightarrow ReO_{3(s)} + H_2O$	+0,768	
$ReO_4^- + 2H_2O + 3e^- \Leftrightarrow ReO_{2(s)} + 4HO^-$	-0,595	
Rhodiu		
$Rh^{6+} + 3e^- \Leftrightarrow Rh^{3+}$		+1,480 în $HClO_4$ 1M
$Rh^{4+} + e^- \Leftrightarrow Rh^{3+}$		+1,440 în H_2SO_4 3M
$Rh^{3+} + e^- \Leftrightarrow Rh^{2+}$	+1,200	
$RhCl_6^{2-} + e^- \Leftrightarrow RhCl_6^{3-}$	+1,200	
$Rh^{2+} + e^- \Leftrightarrow Rh^+$	+0,600	
$Rh^+ + e^- \Leftrightarrow Rh_{(s)}$	+0,600	
$RhCl_6^- + 3e^- \Leftrightarrow Rh(s) + 6Cl^-$	+0,440	
Rubidiu		
$Rb^+ + Hg + e^- \Leftrightarrow Rb(Hg)$	-1,970	
$Rb^+ + e^- \Leftrightarrow Rb_{(s)}$	-2,924	
Ruteniu		
$RuO_4^{2-} + 8H^+ + 4e^- \Leftrightarrow Ru^{2+} + 4H_2O$	+1,563	
$RuO_4^- + 8H^+ + 5e^- \Leftrightarrow Ru^{2+} + 4H_2O$	+1,386	
$Ru(dipiridil)_3^{3+} + e^- \Leftrightarrow Ru(dipiridil)_3^{2+}$	+1,290	
$Ru^{2+} + 2e^- \Leftrightarrow Ru(s)$	+0,455	
$Ru^{3+} + e^- \Leftrightarrow Ru2+$	+0,249	
$Ru(NH_3)_6^{2+} + e^- \Leftrightarrow Ru(NH_3)_6^{2+}$	+0,214	

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

1	2	3
Samariu		
$Sm^{3+} + 3\,e^- \Leftrightarrow Sm_{(s)}$	-2,410	
Scandiu		
$Sc^{3+} + 3e^- \Leftrightarrow Sc_{(s)}$	-2,080	
Seleniu		
$SeO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \Leftrightarrow H_2SeO_3 + H_2O$	+1,150	
$H_2SeO_3 + 4H^+ + 4e^- \Leftrightarrow Se_{(s)} + 3H_2O$	+0,740	
$Se_{(s)} + 2H^+ + 2e^- \Leftrightarrow H_2Se_{(g)}$	-0,370	
$Se_{(s)} + 2e^- \Leftrightarrow Se^{2-}$	-0,920	
Siliciu		
$Si_{(s)} + 4H^+ + 4e^- \Leftrightarrow SiH_4$	+0,102	
$SiO_{2(s.hidratat)} + 4H^+ + 4e^- \Leftrightarrow Si_{(s)} + 2H_2O$	-0,807	
$SiO_{2(s.quart)} + 4H^+ + 4e^- \Leftrightarrow Si_{(s)} + 2H_2O$	-0,857	
$SiF_6^{2-} + 4e^- \Leftrightarrow Si_{(s)} + 6F^-$	-1,240	
Sodiu		
$Na^+ + Hg + e^- \Leftrightarrow Na(Hg)$	-1,959	
$Na^+ + e^- \Leftrightarrow Na_{(s)}$	-2,713	
Stronțiu		
$Sr^{2+} + 2e^- \Leftrightarrow Sr_{(s)}$	-2,886	
Sulf		
$S_2O_8^{2-} + 2e^- \Leftrightarrow 2SO_4^{2-}$	+2,010	
$S_2O_6^{2-} + 4H^+ + 2e^- \Leftrightarrow 2H_2SO3$	+0,570	
$2H_2SO_3 + 2H^+ + 4e^- \Leftrightarrow S_2O_3^{2-} + 3H_2O$	0,400	
$S_{(s)} + 2H^+ + 2e^- \Leftrightarrow H_2S_{(g)}$	+0,171	
$S_{(s)} + 2H^+ + 2e^- \Leftrightarrow H_2S_{(aq)}$	+0,141	
$S_4O_6^{2-} + 2e^- \Leftrightarrow 2S_2O_3^{2-}$	+0,080	
$5S_{(s)} + 2e^- \Leftrightarrow S_5^{2-}$	-0,340	
$2SO_3^{2-} + 3H_2O + 4e^- \Leftrightarrow S_2O_3^{2-} + 6HO^-$	-0,580	
$SO_3^{2-} + 3H_2O + 4e^- \Leftrightarrow S + 6HO^-$	-0,660	

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

1	2	3
$2SO_3^{2-} + 2H_2O + 2e^- \Leftrightarrow S_2O_4^{2-} + 4HO^-$	-1,120	
$SO_4^{2-} + H_2O + 2e^- \Leftrightarrow SO_3^{2-} + 2HO^-$	-0,930	
Staniu		
$Sn(OH)_3^- + 3H^+ + 2e^- \Leftrightarrow Sn_{(s)} + 3H_2O$	+0,333	
$Sn^{4+} + 2e^- \Leftrightarrow Sn^{2+}$	+0,154	+0.139 în HCl1M
$Sn(OH)_{2(s)} + 2H^+ + 2e^- \Leftrightarrow Sn_{(s)} + 2H_2O$	-0,091	
$Sn(OH)_4 + 4H^+ + 4e^- \Leftrightarrow Sn + 4H_2O$	-0.008	
$SnF_6^{2-} + 4e^- \Leftrightarrow Sn_{(s)} + 6F^-$	-0,250	
$Sn^{2+} + 2e^- \Leftrightarrow Sn_{(s)}$	-0.136	
$Sn(OH)_{4(s)} + H^+ + 2e^- \Leftrightarrow Sn(OH)_3^- + H_2O$	-0,349	
$Sn(OH)_6^{2-} + 2e^- \Leftrightarrow Sn(OH)_3^- + 3HO^-$	-0,930	
Tantal		
$Ta_2O_{5(s)} + 10H^+ + 2e^- \Leftrightarrow 2Ta_{(s)} + 5H_2O$	-0,750	
Technețiu		
$TcO_{3(s)} + 2H^+ + 2e^- \Leftrightarrow TcO_{2(s)} + H_2O$	+0,800	
$TcO_4^- + 2H_2O + e^- \Leftrightarrow TcO_{2(s)} + 4HO^-$	-0,311	
Telur		
$Te_{(s)} + 2e^- \Leftrightarrow Te^{2-}$	-1,140	
Terbiu		
$Tb^{3+} + 3e^- \Leftrightarrow Tb_{(s)}$	-2,390	
Taliu		
$Tl^+ + Hg + e^- \Leftrightarrow Tl(Hg)$	-0,294	
$Tl^+ + e^- \Leftrightarrow Tl_{(s)}$	-0,336	
$TlCl_{(s)} + e^- \Leftrightarrow Tl_{(s)} + Cl^-$	-0,557	

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

1	2	3
$Tl^{3+} + 2e^- \Leftrightarrow Tl^+$	+1,280	+0,770 în HCl 1M +1,120 în H_2SO_4 1M +1,230 în HNO_3 1M +1,260 în $HClO_4$ 1M
Thoriu		
$Th^{4+} + 4e^- \Leftrightarrow Th_{(s)}$	-1,900	
Thulium		
$Tm^{3+} + 3e^- \Leftrightarrow Tm_{(s)}$	-2,280	
Titan		
$TiO^{2+} + 2H^+ + e^- \Leftrightarrow Ti^{3+} + H_2O$	+0,100	
$Ti^{3+} + e^- \Leftrightarrow Ti^{2+}$	-0,368	
$TiO2_{(s,hidratat)} + 4H^+ + 4e^- \Leftrightarrow Ti_{(s)} + 2H_2O$	-0,860	
$TiF_6^{2-} + 4e^- \Leftrightarrow Ti_{(s)} + 6F^-$	-1,191	
$Ti^{2+} + 2e^- \Leftrightarrow Ti_{(s)}$	-1,630	
Uraniu		
$UO_2^+ + 4H^+ + e^- \Leftrightarrow U^{4+} + 2H_2O$	+0,550	
$UO_2^{2+} + 4H^+ + 2e^- \Leftrightarrow U^{4+} + 2H_2O$	+0,334	
$UO_2^{2+} + e^- \Leftrightarrow UO_2^+$	+0,052	
$U^{4+} + e^- \Leftrightarrow U^{3+}$	-0,610	
$U^{3+} + 3e^- \Leftrightarrow U_{(s)}$	-1,800	
Vanadiu		
$VO^{2+} + 2H^+ + 3e^- \Leftrightarrow VO + H2O$	+1,00	
$VO^{2+} + 2H^+ + e^- \Leftrightarrow V^{3+} + H2O$	+0,337	
$V^{3+} + e^- \Leftrightarrow V^{2+}$	-0,225	
$V^{2+} + 2e^- \Leftrightarrow V_{(s)}$	-1,180	
Wolfram		
$W(CN)_6^{3-} + e^- \Leftrightarrow W(CN)_8^{4-}$	+0,457	
$W^{6+} + e^- \Leftrightarrow W^{5+}$		+0,260 în HCl 12 M
$WO_{3(s)} + 6H^+ + 6e^- \Leftrightarrow W_{(s)} + 3H_2O$	-0,090	
$W^{5+} + e^- \Leftrightarrow W^{4+}$		-0,300în HCl 12 M
$WO_4^{2-} + 4H_2O + 6e^- \Leftrightarrow W_{(s)} + 8HO^-$	-1,050	

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

1	2	3
Xenon		
$H_4XeO_6 + 2H^+ + 2e^- \Leftrightarrow XeO_3 + 3H_2O$	+3,000	
$XeF_2 + 2H^+ + 2e^- \Leftrightarrow Xe_{(s)} + 2HF$	+2,200	
$XeO_3 + 6H^+ + 6e^- \Leftrightarrow Xe_{(g)} + 3H_2O$	+1,800	
Yterbiu		
$Yb^{3+} + 3e^- \Leftrightarrow Yb_{(s)}$	-2,270	
Yttriu		
$Y^{3+} + 3e^- \Leftrightarrow Y_{(s)}$	-2,370	
Zinc		
$ZnO_{(s)} + 2H^+ + 2e^- \Leftrightarrow Zn_{(s)} + H_2O$	-0,439	
$Zn^{2+} + Hg + 2e^- \Leftrightarrow Zn(Hg)$	-0,764	
$Zn(NH_3)_4^{2+} + 2e^- \Leftrightarrow Zn_{(s)} + 4NH_3$	-0,801	
$ZnCO_{3(s)} + 2e^- \Leftrightarrow Zn_{(s)} + CO_3^{2-}$	-1,040	
$Zn(OH)_3^- + 2e^- \Leftrightarrow Zn_{(s)} + 3HO^-$	-1,060	
$Zn(OH)_4^{2-} + 2e^- \Leftrightarrow Zn_{(s)} + 4HO^-$	-1,183	
$Zn(OH)_{2(s)} + 2e^- \Leftrightarrow Zn_{(s)} + 2HO^-$	-1,214	
$ZnS_{(s)} + 2e^- \Leftrightarrow Zn_{(s)} + S^{2-}$	-1,245	
Zirconiu	-1,405	
$ZrO_{2(s)} + 4H^+ + 4e^- \Leftrightarrow Zr_{(s)} + 2H_2O$	-1,456	
$Zr^{4+} + 4e^- \Leftrightarrow Zr_{(s)}$	-1,539	

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Anexa 2
Produse de solubilitate

Formula precipitatului	pK_{ps}	K_{ps}	Temp. °C	Tărie ionică (M)
1	2	3	4	5
Azide: $X = N_3$				
Cux	8,31	$4,9\ 10^{-9}$	25	0
AgX	8,56	$2,8\ 10^{-9}$	25	0
Hg_2X_2	9,15	$7,1\ 10^{-10}$	25	0
TlX	3,66	$2,2\ 10^{-4}$	25	0
$PdX_2(\alpha)$	8,57	$2,7\ 10^{-9}$	25	0
Bromați: $X = BrO_3^-$				0,5
BaX H_2O	5,11	$7,8\ 10^{-6}$	25	0
AgX	4,26	$5,5\ 10^{-5}$	25	0
TlX	3,78	$1,7\ 10^{-4}$	25	0
PbX_2	5,10	$7,9\ 10^{-6}$	25	0
Bromuri: X = Br			25	0
CuX	8,30	$5,0\ 10^{-9}$	25	0
AgX	12,30	$4,0\ 10^{-13}$	25	0
Hg_2X_2	22,50	$5,6\ 10^{-23}$	25	0
TlX	5,44	$3,6\ 10^{-6}$	25	0
HgX_2	18,90	$1,3\ 10^{-19}$		0,5
PbX_2	5,68	$2,1\ 10^{-6}$	25	0
Carbonat: $X = CO_3^{2-}$				
MgX	7,46	$3,5\ 10^{-8}$	25	0
CaX(calcit)	8,35	$4,5\ 10^{-8}$	25	0
CaX(aragonit)	8,22	$6,0\ 10^{-9}$	25	0
SrX	9,03	$9,3\ 10^{-10}$	25	0
BaX	8,30	$5,0\ 10^{-9}$	25	0
Y_2L_3	30,60	$2,5\ 10^{-31}$	25	0
La_2L_3	33,40	$4,0\ 10^{-34}$	25	0
MnX	9,30	$5,0\ 10^{-10}$	25	0
FeX	10,68	$2,1\ 10^{-11}$	25	0
CoX	9,98	$1,0\ 10^{-10}$	25	0

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

1	2	3	4	5
NiX	6,78	$1,3\ 10^{-7}$	25	0
CuX	9,63	$2,3\ 10^{-10}$	25	0
Ag_2X	11,09	$8,1\ 10^{-12}$	25	0
Hg_2X	16,05	$8,9\ 10^{-17}$	25	0
ZnX	10,00	$1,0\ 10^{-10}$	25	0
CdX	13,74	$1,8\ 10^{-14}$	25	0
PbX	13,13	$7,4\ 10^{-14}$	25	0
Cloruri: $X = Cl^-$				
CuX	6,73	$1,9\ 10^{-7}$	25	0
AgX	9,74	$1,8\ 10^{-10}$	25	0
Hg_2X_2	17,91	$1,2\ 10^{-18}$	25	0
TlX	3,74	$1,8\ 10^{-4}$	25	0
PbX_2	4,78	$1,7\ 10^{-5}$	25	0
Cromați: $X = CrO_4^{2-}$				
BaX	9,67	$2,1\ 10^{-10}$	25	0
CuX	5,44	$3,6\ 10^{-6}$	25	0
Ag_2X	11,92	$1,2\ 10^{-12}$	25	0
Hg_2X	8,70	$2,0\ 10^{-9}$	25	0
Tl_2X	12,01	$9,8\ 10^{-13}$	25	0
Cobaltocianuri: $X = Co(CN)_6^{3-}$				
Ag_3X	25,41	$3,9\ 10^{-26}$	25	0
$(Hg_2)_3X_2$	36,72	$1,9\ 10^{-37}$	25	0
Cianuri: $X = CN^-$				
AgX	15,66	$2,2\ 10^{-16}$	25	0
Hg_2X_2	39,30	$5,0\ 10^{-40}$	25	0
ZnX	15,50	$3,0\ 10^{-16}$	25	0
Ferocianuri: $X = Fe(CN)_6^{4-}$				
Ag_4X	44,07	$8,5\ 10^{-45}$	25	0
Zn_2X	15,68	$2,1\ 10^{-16}$	25	0
Cd_2X	17,38	$4,2\ 10^{-18}$	25	0
Pb_2X	18,02	$9,5\ 10^{-19}$	25	0

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

1	2	3	4	5
Fluoruri: X = F^-				
LiX	2,77	$1,7\ 10^{-3}$	25	0
MgX_2	8,18	$6,6\ 10^{-9}$	25	0
CaX_2	10,41	$3,9\ 10^{-11}$	25	0
SrX_2	8,54	$2,9\ 10^{-9}$	25	0
BaX_2	5,76	$1,7\ 10^{-66}$	25	0
ThX_4	28,30	$5,0\ 10^{-29}$	25	0
PbX_2	7,44	$3,6\ 10^{-8}$	25	0
Hidroxizi: X = HO^-				
MgX_2	11,15	$7,1\ 10^{-12}$	25	0
CaX_2	5,19	$6,5\ 10^{-6}$	25	0
$BaX_2\ 2H_2O$	3,60	$3,0\ 10^{-4}$	25	0
YX_3	23,20	$6,0\ 10^{-24}$	25	0
LaX_3	20,70	$2,0\ 10^{-21}$	25	0
CeX_3	21,20	$6,0\ 10^{-22}$	25	0
$UO_2(\Leftrightarrow UO^{22+} + 4HO^-)$	56,20	$6,0\ 10^{-57}$	25	0
$UO_2X_2\ (\Leftrightarrow UO_2^{2+} + 2HO^-)$	22,40	$4,0\ 10^{-23}$	25	0
MnX_2	12,80	$1,6\ 10^{-13}$	25	0
FeX_2	15,10	$7,9\ 10^{-16}$	25	0
CoX_2	14,90	$1,3\ 10^{-15}$	25	0
NiX_2	15,20	$6,0\ 10^{-16}$	25	0
CuX_2	19,32	$4,8\ 10^{-20}$	25	0
VX_3	334,40	$4,0\ 10^{-35}$	25	0
CrX_3	29,80	$1,6\ 10^{-30}$	25	0,1
FeX_3	38,80	$1,6\ 10^{-39}$	25	0
CoX_3	44,50	$3,0\ 10^{-45}$	25	0
$VOX_2\ (\Leftrightarrow VO^{2+} + 2HO^-)$	23,50	$3,0\ 10^{-24}$	25	0
PdX_2	28,50	$3,0\ 10^{-28}$	25	0
ZnX_2	15,52	$3,0\ 10^{-16}$	25	0
$CdX_2(\beta)$	14,35	$4,5\ 10^{-15}$	25	0
HgO (roșu)$(\Leftrightarrow Hg^{2+} + 2HO^-)$	25,44	$3,6\ 10^{-26}$	25	0
$Cu_2O\ (\Leftrightarrow 2Cu^+ + 2HO^-)$	29,40	$4,0\ 10^{-30}$	25	0

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

1	2	3	4	5
Ag_2O ($\Leftrightarrow 2Ag^+ + 2HO^-$)	15,42	$3,8\ 10^{-16}$	25	0
AuX_3	5,50	$3,0\ 10^{-6}$	25	0
$AlX_3(\alpha)$	33,50	$3,0\ 10^{-34}$	25	0
GaX_3	37,00	$1,0\ 10^{-37}$	25	0
InX_3	36,90	$1,3\ 10^{-37}$	25	0
SnO ($\Leftrightarrow Sn^{2+} + 2HO^-$)	26,20	$6,0\ 10^{-27}$	25	0
PbO (galben) ($\Leftrightarrow Pb^{2+} + 2HO^-$)	15,10	$8,0\ 10^{-16}$	25	0
PbO (roșu) ($\Leftrightarrow Pb^{2+} + 2HO^-$)	15,30	$5,0\ 10^{-16}$	25	0
<u>Iodați: X = IO_3^-</u>				
CaX_2	6,15	$7,1\ 10^{-7}$	25	0
SrX_2	6,48	$3,3\ 10^{-7}$	25	0
BaX_2	8,81	$1,5\ 10^{-7}$	25	00
YX_3	10,15	$7,1\ 10^{-11}$	25	0
LaX_3	10,99	$1,0\ 10^{-11}$	25	00
CeX_3	10,86	$1,4\ 10^{-11}$	25	00
ThX_4	14,62	$2,4\ 10^{-15}$	25	0,5
UO_2X_2($\Leftrightarrow UO_2^{2+} + 2IO_3^-$)	7,01	$9,8\ 10^{-8}$		0,2
CrX_3	5,30	$5,0\ 10^{-6}$	25	0,5
AgX	7,15	$3,1\ 10^{-8}$	25	0
Hg_2X_2	17,89	$1,3\ 10^{-18}$	25	0
TlX	5,51	$3,1\ 10^{-6}$	25	0
ZnX_2	5,41	$3,9\ 10^{-6}$	25	0
CdX_2	7,64	$2,3\ 10^{-8}$	25	0
PbX_2	12,61	$2,5\ 10^{-13}$	25	0
<u>Ioduri: X = I^-</u>				
CuX	12,00	$1,0\ 10^{-12}$	25	0
AgX	16,08	$8,3\ 10^{-17}$	25	0
CH_3HgX ($\Leftrightarrow CH_3Hg^+ + I^-$)	11,46	$3,5\ 10^{-12}$	25	1,0
C_2H_5HgX($\Leftrightarrow C_2H_5Hg^+ + I^-$)	4,11	$7,8\ 10^{-5}$	25	1,0
TlX	7,23	$5,9\ 10^{-8}$	25	0
Hg_2X_2	27,95	$1,1\ 10^{-28}$	25	0,5
SnX_2	5,08	$8,3\ 10^{-6}$	25	4,0
PbX_2	8,10	$7,9\ 10^{-9}$	25	0

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

1	2	3	4	5
Oxalați: $X = C_2O_4^{2-}$				
CaX	7,09	$1,3\ 10^{-8}$	20	0,1
SrX	6,40	$4,0\ 10^{-7}$	20	0,1
BaX	6,00	$1,0\ 10^{-6}$	20	0,1
La_2X_3	25,00	$1,0\ 10^{-26}$	20	1,0
UO_2X ($\Leftrightarrow UO_2^{2+} + C_2O_4^{2-}$)	8,66	$2,2\ 10^{-9}$	20	0,1
ThX_4	21,36	$4,2\ 10^{-}$	25	1,0
Fosfați: $X = PO_4^{3-}$				
$MgHX\ 3H_2O$($\Leftrightarrow Mg + HX^{2-}$)	5,78	$1,7\ 10^{-}$	25	0
$CaHX\ 2H_2O$ ($\Leftrightarrow Ca^{2+} + HX^{2-}$)	6,58	$2,6\ 10^{-}$	25	0
$SrHX$ ($\Leftrightarrow Sr^{2+} + HX^{2-}$)	6,92	$1,2\ 10^{-}$	25	0
$BaHX$ ($\Leftrightarrow Ba^{2+} + HX^{2-}$)	7,40	$4,0\ 10^{-}$	25	0
LaX	22,43	$3,7\ 10^{-}$	25	0,5
$Fe_3X_2\ 8H_2O$	36,00	$1,0\ 10^{-}$	25	0
$FeX\ 2H_2O$	26,40	$4,0\ 10^{-}$	25	0
$(VO)_3L_2$ ($\Leftrightarrow 3VO^{2+} + 2X^{3-}$)	25,10	$8,0\ 10^{-}$	25	0
Ag_3X	17,55	$2,8\ 10^{-}$	25	0
Hg_2HX ($\Leftrightarrow Hg_2^{2+} + HX^{2-}$)	12,40	$4,0\ 10^{-}$	25	0
$Zn_3X_3\ 4H_2O$	35,30	$5,0\ 10^{-}$	38	0
Pb_3X_2	43,53	$3,0\ 10^{-}$	25	0
GaX	21,00	$1,0\ 10^{-}$	25	1,0
InX	21,63	$2,3\ 10^{-}$	25	1,.0
Sulfați: $L = SO_4^{2-}$				
CaX	4,62	$24\ 10^{-}$	25	0
SrX	6,50	$3,2\ 10^{-}$	25	0
BaX	9,96	$1,1\ 10^{-}$	25	0
RaX	10,37	$4,3\ 10^{-}$	25	0
Ag_2X	4,83	$1,5\ 10^{-}$	25	0
Hg_2X	6,13	$7,4\ 10^{-}$	25	0
PbX	6,20	$6,3\ 10^{-}$	25	0
Sulfuri: $L = S^{2-}$				
MnX (roz)	10,50	$3,0\ 10^{-}$	25	0

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

1	2	3	4	5
MnX (verde)	13,50	$3,0\ 10^{-14}$	25	0
FeX	18,10	$8,0\ 10^{-19}$	25	0
CoX (α)	21,3	$5,0\ 10^{-22}$	25	0
CoX (β)	25,6	$3,0\ 10^{-26}$	25	0
NiX (α)	19,4	$4,0\ 10^{-20}$	25	0
NiX (β)	24,9	$1,3\ 10^{-25}$	25	0
NiX (γ)	26,6	$3,0\ 10^{-27}$	25	0
CuX	36,1	$8,0\ 10^{-36}$	25	0
Cu_2X	48,5	$3,0\ 10^{-49}$	25	0
Ag_2X	50,1	$8,0\ 10^{-51}$	25	0
Tl_2X	21,2	$6,0\ 10^{-22}$	25	0
ZnX (α)	24,7	$2,0\ 10^{-25}$	25	0
ZnX (β)	22,5	$3,0\ 10^{-28}$	25	0
CdX	27,0	$1,0\ 10^{-27}$	25	0
HgX (negru)	52,7	$2,0\ 10^{-53}$	25	0
HgX (roșu)	53,3	$5,0\ 10^{-54}$	25	0
SnX	25,9	$1,3\ 10^{-26}$	25	0
PbX	27,5	$3,0\ 10^{-28}$	25	0
In_2X_3	69,4	$4,0\ 10^{-70}$	25	0
Sulfocianați: X = SCN-				
CuX	13,40	$4,0\ 10^{-14}$	25	5,0
AgX	11,97	$1,1\ 10^{-12}$	25	0
Hg_2X_2	19,52	$3,0\ 10^{-20}$	25	0
TlX	3,79	$1,6\ 10^{-4}$	25	0
HgX_2	19,56	$2,8\ 10^{-20}$	25	1,0

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Anexa 3.

Constantele de disociere K_a și exponenții de aciditate pK_a ai unor acizi

Denumirea acidului	Formula	K_a	pK_a	Temp. °C
1	2	3	4	5
Acizi anorganici				
Arsenic	H_3AsO_4	$K_1 = 6,62\ 10^{-3}$	2,26	18
		$K_2 = 1,70\ 10^{-7}$	6,77	18
		$K_3 = 5,95\ 10^{-12}$	11,41	18
Arsenios	H_3AsO_3	$K_1 = 4,00\ 10^{-10}$	9,40	20
		$K_2 = 3,0\ 10^{-14}$	13,52	20
Azothidric	HN_3	$2,14\ 10^{-5}$	4,60	18
Azotos	HNO_2	$4,60\ 10^{-4}$	3,44	12,5
Antimonic	$H[Sb(OH)_6]$	$4,00\ 10^{-5}$	4,40	
Boric	H_3BO_3	$K_1 = 7,30\ 10^{-10}$	9,14	20
		$K_2 = 1,80$ 1012-	11,74	20
		$K_3 = 1,60\ 10^{-14}$	13,80	20
Carbonic	H_2CO_3	$K_1 = 4,31\ 10^{-7}$	6,37	
		$K_2 = 5,65\ 10^{-11}$	10,25	
Cromic	H_2CrO_4	$K_1 = 1,80\ 10^{-1}$	0,74	
		$K_2 = 3,20\ 10^{-7}$	6,49	
Ferocianhi-dric	$H_4[Fe(CN)_6]$	$K_3 = 2,70\ 10^{-3}$	2,57	
		$K_4 = 4,50\ 10^{-5}$	4,35	
Fosforic	H_3PO_4	$K_1 = 7,50\ 10^{-3}$	2,12	18
		$K_2 = 6,20\ 10^{-8}$	7,21	18
		$K_3 = 1,78\ 10^{-12}$	11,75	18
Fosfosros	H_3PO_3	$K_1 = 1,00\ 10^{-2}$	2,00	18
		$K_2 = 2,60\ 10^{-7}$	6,59	18
Fluorhidric	HF	$3,53\ 10^{-4}$	3,45	
Hipocloros	HClO	$3,00\ 10^{-8}$	7,52	18
Hipoiodos	HIO	$2,30\ 10^{-11}$	10,64	20
Hiponitros	H_2N2O_2	$6,20\ 10^{-8}$	7,21	
Iodic	HIO_3	$0,169\ 10^{-1}$	0,78	
Ortosilicic	H_4SiO_4	$K_1 = 2,30\ 10^{-10}$	9,66	30
		$K_2 = 2,00\ 10^{-12}$	11,70	30
		$K_3 = 1,00\ 10^{-12}$	12,00	30
Manganic	H_2MnO_4	$K_1 = 10^{-1}$	1	
		$K_2 = 7,10\ 10^{-11}$	10,15	

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

1	2	3	4	5
Molibdenic	$H2MoO4$	$K1 = 2,90\ 10^{-3}$	2,54	
		$K2 = 1,40\ 10^{-4}$	3,86	
Periodic	HIO_4	$2,30\ 10^{-21}$	1,64	
Pirofosforic	$H_4P_2O_7$	$K_1 = 1,40\ 10^{-1}$	0,85	
		$K_2 = 3,20\ 10^{-2}$	1,50	
		$K_3 = 1,70\ 10^{-6}$	5,77	
		$K_4 = 6,00\ 10^{-9}$	8,22	
Selenic	H_2SeO_4	$K_2 = 1,60\ 10^{-2}$	1,80	18
Selenios	H_2SnO_3	$K_1 = 2,88\ 10^{-3}$	2,54	18
		$K_2 = 9,55\ 10^{-9}$	8,02	18
Selenhidric	H_2Se	$K_1 = 1,30\ 10^{-4}$	3,89	
		$K_2 = 1,00\ 10^{-11}$	11,00	
Stanic	H_2SnO_3	$K_1 = 4,00\ 10^{-10}$	9,40	
Sulfhidric	H_2S	$K_1 = 9,10\ 10^{-8}$	7,24	18
		$K_2 = 1,20\ 10^{-12}$	11,92	18
Sulfuric	H_2SO_4	$K_2 = 1,20\ 10^{-2}$	1,92	
Sulfuros	H_2SO_3	$K_1 = 1,70\ 10^{-2}$	1,15	
		$K_2 = 5,00\ 10^{-6}$	5,30	
Teluric	H_2TeO_4	$K_1 = 2,09\ 10^{-8}$	7,68	18
		$K_2 = 6,64\ 10^{-12}$	11,19	18
Teluros	H_2TeO_3	$K_1 = 3,00\ 10^{-3}$	2,52	
		$K_2 = 2,00\ 10^{-9}$	7,70	
Telurhidric	H_2Te	$K_1 = 1,00\ 10^{-11}$	11,00	
		$K_2 = 2,00\ 10^{-8}$	7,70	
Tiosulfuric	$H_2S_2O_3$	$K1 = 2,5\ 10^{-1}$	0,60	
		$K_2 = 1,9\ 10^{-2}$	1,72	
Vanadic	H_3VO_4	$K_2 = 1,1\ 10^{-9}$	8,95	
		$K_3 = 4,0\ 10^{-15}$	14,40	
Wolframic	H_2WO_4	$6,30\ 10^{-5}$	4,20	
Acizi organici				
Acetic	CH_3COOH	$1,753\ 10^{-5}$	4,76	
Acrilic	CH_2CHCO_2H	$5,50\ 10^{-5}$	4,26	
Adipic	$(CH_2)_4(CO_2H)_2$	$K1 = 3,72\ 10^{-5}$	4,43	
Ascorbic	$C6H8O6$	$K1 = 7,94\ 10^{-5}$	4,10	
		$K2 = 1,62\ 10^{-12}$	11,79	
Barbituric	$C4H4O3N2$	$1,05\ 10^{-4}$	3,18	
Benzoic	$C6H5COOH$	$6,30\ 10^{-5}$	4,20	
m-Br-benzoic	$C6H4BrCO2H$	$1,54\ 10^{-4}$	3,81	

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

1	2	3	4	5
o-Br-benzoic	$C_6H_4BrCOOH$	$1,40\ 10^{-3}$	2,85	
p-Br-benzoic	$C_6H_4BrCOOH$	$1,07\ 10^{-4}$	3,97	
o-Br-fenilacetic	$C_6H_4BrCH_2$-COOH	$8,84\ 10^{-5}$	4,05	
p-Br-fenilacetic	$C_6H_4BrCH_2$-COOH	$6,49\ 10^{-5}$	4,19	
α-Br-propinic	$C_2H_4BrCOOH$	$1,06\ 10^{-3}$	2,97	
β-Br-propionic	$C_2H_4BrCOOH$	$9,50\ 10^{-5}$	4,02	
n-Butiric	$CH_3(CH_2)_2$-CO_2H	$1,506\ 10^{-5}$	4,82	
Camforic	$C_8H_{14}(COOH)_2$	$K1 = 2,79\ 10^{-5}$	4,57	
		$K2 = 8,00\ 10^{-6}$	5,10	
n-Caprilic	$CH_3(CH_2)_6$-CO_2H	$1,27\ 10^{-5}$	4,90	
n-Capronic	CH3(CH2)4-COOH	$1,32\ 10^{-5}$	4,88	
Cianhidric	HCN	$7,20\ 10^{-10}$	9,14	
cis-Cinamic	$C_6H_5(CH_2)$-CO_2H	1,324	3,80	
trans-Cinamic	$C_6H_5(CH_2)$-COOH	$3,70\ 10^{-5}$	4,43	
Citric	$C_6H_8O_7$	$K_1 = 8,70\ 10^{-4}$	3,06	
		$K_2 = 1,80\ 10^{-5}$	4,74	
		$K_3 = 4,00\ 10^{-6}$	5,40	
m-Cl-benzoic	$C_6H_4ClCOOH$	$1,706\ 10^{-4}$	3,82	
o-Cl-benzoic	$C_6H_4ClCOOH$	$1,197\ 10^{-3}$	2,92	
p-Cl-benzoic	$C_6H_4ClCOOH$	$1,04\ 10^{-4}$	3,98	
m-Cl-fenilacetic	$C_6H_4ClCH_2$-COOH	$7,24\ 10^{-5}$	4,14	
o-Cl-fenilacetic	$C_6H_4ClCH_2$-COOH	$8,60\ 10^{-6}$	4,07	

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

1	2	3	4	5
p-Cl-fenilacetic	$C_6H_4ClCH_2$-COOH	$6,45\ 10^{-5}$	4,19	
cis Crotonic	$CH_3(CH_2)_2$-COOH	$2,00\ 10^{-5}$	4,70	
Dietil-acetic	$(C_2H_5)_2CH$-COOH	$1,78\ 10^{-5}$	4,75	
Dietil-barbituric	$(C_2H_5)_2$-$C(CONH)_2CO$	$3,70\ 10^{-8}$	7,40	
Dietil-malonic	$(C_2H_5)_2$-$C(COOH)_2$	$7,08\ 10^{-4}$	3,15	
Diclor-acetic	$CHCl_2COOH$	$5,00\ 10^{-2}$	1,30	
o-Difenil-carboxilic	$C_{12}H_9COOH$	$3,47\ 10^{-4}$	3,46	
β-β'-Dimetil-acrilic	$(CH_2)_2CCH$-COOH	$7,60\ 10^{-6}$	5,12	
Dimetil-malonic	$(CH_3)_2CH$-COOH	$7,06\ 10^{-6}$	4,15	
2,4-Dinitro-fenil-acetic	$C_8H_6O_6N_2$	$3,15\ 10^{-4}$	3,50	
Fenil-acetic	C_6H_5COOH	$4,88\ 10^{-5}$	4,31	
Fenil-malonic	$C_9H_8O_4$	$2,77\ 10^{-3}$	2,56	
β-Fenil-propionic	$C_9H_{10}O_2$	$2,192,19\ 10^{-5}$	4,664,66	
m-Fluor-benzoic	C_6H_4FCOOH	$1,37\ 10^{-4}$	3,86	
o-Fluor-benzoic	C_6H_4FCOOH	$5,41\ 10^{-5}$	4,27	
p-Fluor-benzoic	C_6H_4FCOOH	$7,22\ 10^{-5}$	4,114	
p-Fluor-fenil-acetic	$C_6H_4FCH_2$-COOH	$5,68\ 10^{-5}$	4,25	
Formic	$HCOOH$	$1,77\ 10^{-4}$	3,75	
m-Ftalic	$C_6H_4(COOH)_2$	$2,90\ 10^{-4}$	3,54	
o-Ftalic	$C_6H_4(COOH)_2$	$K_1 = 1,30\ 10^{-3}$ $K_2 = 3,90\ 10^{-5}$	2,89 4,41	

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

1	2	3	4	5
Fumaric	$C_2H_5(COOH)_2$	$K_1 = 9{,}30\ 10^{-4}$	3,03	
		$K2 = 3{,}40\ 10^{-5}$	4,47	
Galic	$C_6H_2(OH)_3$-COOH	$4{,}00\ 10^{-5}$	4,40	
Glicolic	$CH_2OHCOOH$	$1{,}54\ 10^{-4}$	3,81	
Hipuric	$C_6H_5CONHCH_2$-COOH	$2{,}3\ 10^{-4}$	3,64	
m-Iod-benzoic	C_6H_4ICOOH	$1{,}41\ 10^{-4}$	3,85	
o-Iod-benzoic	C_6H_4ICOOH	$1{,}37\ 10^{-3}$	2,86	
m-Iod-fenil-acetic	$C_6H_4ICH_2$-COOH	$6{,}93\ 10^{-5}$	4,16	
o-Iod-fenil-acetic	$C_6H_4ICH_2$-COOH	$9{,}16\ 10^{-5}$	4,04	
p-Iod-fenil-acetic	$C_6H_4ICH_2$-COOH	$6{,}64\ 10^{-5}$	4,49	
Itaconic	$C_5H_6O_4$	$K_1 = 1{,}46\ 10^{-4}$	3,84	
		$K_2 = 2{,}80\ 10^{-6}$	5,56	
Izobutiric	$(CH_3)_2CH$-COOH	$1{,}55\ 10^{-5}$	4,81	
Izocrotonic	$CH_3(CH_2)$-COOH	$3{,}50\ 10^{-5}$	4,46	
Izovale-rianic	$(CH_3)CHCH_2$-COOH	$1{,}68\ 10^{-5}$	4,77	
Lactic	CH_3CHOH-COOH	$1{,}37\ 10^{-4}$	3,86	
Maleic	$C_2H_2(COOH)_2$	$K_1 = 1{,}00\ 10^{-2}$	2,00	
		$K_2 = 5{,}50\ 10^{-7}$	6,26	
Malic	CH_2CHOH-	$K_1 = 4{,}00\ 10^{-4}$	3,40	
	$(COOH)_2$	$K_2 = 9{,}00\ 10^{-6}$	5,05	
Metil-fumaric	CH_3C_2H-$(COOH)_2$	$K_1 = 7{,}75\ 10^{-4}$	3,11	
Metil-malonic	$CH_3CH(CO_2H)_2$	$K_1 = 8{,}47\ 10^{-5}$	4,07	
Monobrom-acetic	$CH_2BrCOOH$	$1{,}35\ 10^{-3}$	2,87	
Monoclor-acetic	$CH_2ClCOOH$	$1{,}396\ 10^{-3}$	2,86	

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

1	2	3	4	5
Muconic	$(CH)_4(COOH)_2$	$K_1 = 6,10\ 10^{-4}$	3,21	
m-Nitro-benzoic	$C_6H_4NO_2COOH$	$3,21\ 10^{-4}$	3,49	
p-Nitro-benzoic	$C_6H_4NO_2COOH$	$6,71\ 10^{-3}$	2,17	
Oxalic	$(COOH)_2$	$K_1 = 6,50\ 10^{-2}$	1,19	
		$K_2 = 6,10\ 10^{-5}$	4,21	
n-Pelargonic	$CH_3(CH_2)_7$-COOH	$1,11\ 10^{-5}$	4,95	
Picric	$C_6H_4(NO_2)OH$	$4,20\ 10^{-1}$	0,38	
Piridin-2-carboxilic (picolinic)	C_5H_4NCOOH	$5,00\ 10^{-6}$	4,30	
Piridin-3-carboxilic (izonicotinic	C_5H_4NCOOH	$1,07\ 10^{-5}$	4,97	
Propionic	C_2H_5COOH	$1,345\ 10^{-5}$	4,87	
Salicilic	$C_6H_4OHCOOH$	$K_1 = 1,06\ 10^{-3}$	2,97	
		$K_2 = 3,60\ 10^{-14}$	13,44	
Succinic	$(CH_2)_2(CO_2H)_2$	$K_1 = 6,89\ 10^{-5}$	4,16	
		$K_2 = 2,47\ 10^{-6}$	5,61	
Sulfanilic	$C_6H_4NH_2SO_3H$	$6,50\ 10^{-4}$	3,19	
Tartric	$C_2H_2(OH)_2$-$(COOH)_2$	$K_1 = 9,60\ 10^{-4}$	3,02	
		$K2 = 2,90\ 10^{-5}$	4,54	
Tartronic	CH(OH)-$(COOH)_2$	$1,05\ 10^{-3}$	2,98	
Triclor-acetic	CCl_3COOH	$1,30\ 10^{-1}$	0,89	
Trimetil-acetic	C(CH3)3COOH	$8,91\ 10^{-6}$	5,05	
Uric	$C_5H_4N_4O_3$	$2,00\ 10^{-4}$	3,70	
Valerianic	$CH_3(CH_2)_3$-COOH	$1,56\ 10^{-5}$	4,81	
Vinil-acetic	CH_2CHCH_2-COOH	$1,48\ 10^{-5}$	4,35	
Alanină	CH_3CHNH_2-COOH	$1,90\ 10^{-10}$	9,72	

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

1	2	3	4	5
Dinitro-o-cresol	$C_7H_6O_5N_2$	$4,50\ 10^{-5}$	4,35	
Fenol	C_6H_5OH	$1,30\ 10^{-10}$	9,89	
Fenol-ftaleina	$C_{20}H_{14}O_4$	$2,00\ 10^{-10}$	9,70	
Glicină	NH_2CH_2COOH	$1,67\ 10^{-10}$	9,78	
Hidro-chinonă	$C_6H_4(OH)_2$	$1,10\ 10^{-10}$	9,96	
Zaharină	$C_6H_4COSO_2NH$	$2,50\ 10^{-2}$	1,60	

Anexa 4

Constantele de disociere K_b și exponenții de bazicitate pK_b ai unor baze

Denumirea bazei	Formula	K_b	pK_b	Temp. °C
1	2	3	4	5
Baze anorganic				
Hidroxid de amoniu	NH4OH	$1,79\ 10^{-5}$	4,75	
		$1,40\ 10^{-5}$	4,85	0
		$1,60\ 10^{-5}$	4,80	10
		$2,00\ 10^{-5}$	4,70	40
		$1,60\ 10^{-5}$	4,80	75
		$1,40\ 10^{-5}$	4,85	100
Hidroxid de argint	AgOH	$1,10\ 10^{-4}$	3,96	
Hidroxid de beriliu	$Be(OH)_2$	$K_2 = 5,00\ 10^{-11}$	10,30	
Hidroxid de calciu	$Ca(OH)_2$	$3,74\ 10^{-3}$	2,43	
Hidroxid de plumb	$Pb(OH)_2$	$K_1 = 9,60\ 10^{-4}$	3,02	
		$K_2 = 3,00\ 10^{-8}$	7,52	
Hidoxid de zinc	$Zn(OH)_2$	$K_2 = 1,50\ 10^{-9}$	8,82	

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

1	2	3	4	5
Hidroxil-amină	NH_2OH	1,07	7,87	
Hidrazină	NH_2NH_2	3,00	5,52	
	Baze organice			
Acetanilidă	$C_6H_5NHCOCH_3$	$4,10\ 10^{-14}$	13,39	40
Acid antranilic	$C_4H_4COOHNH_3$	$1,40\ 10^{-12}$	11,85	
Anilină	$C_6H_5NH_2$	$3,83\ 10^{-10}$	9,42	
Benzidină	$(C_6H_4)_2(NH2)_2$	$K_1 = 9,30\ 10^{-10}$	9,03	
		$K_2 = 5,60\ 10^{-11}$	10,25	
Benzil-amină	$C_6H_5CH_2NH_2$	$2,00\ 10^{-5}$	4,70	
sec-Butil-amină	$CH_3CH_2(CH_3)$-$CHNH_2$	$3,60\ 10^{-4}$	3,44	
terț-Butil-amină	$(CH_3)_3CHCH_2$-NH_2	$2,80\ 10^{-4}$	3,55	
i-Butil-amină	$(CH_3)_2CHCH_2$-NH_2	$2,60\ 10^{-4}$	3,59	
n-Butil-amină	$CH_3(CH_2)_3NH_2$	$4,10\ 10^{-4}$	3,39	
Carbamidă	$CO(NH_2)_2$	$1,50\ 10^{-14}$	13,82	
Chinolină	C_9H_7N	$6,30\ 10^{-10}$	9,20	
Dietil-amină	$(C_2H_5)NH$	$1,26\ 10^{-3}$	2,90	
Dietil-benzil-amină	$(C_2H_5)_2NCH_2$-C_6H_5	$3,00\ 10^{-5}$	4,52	
Dimetil-amină	$(CH_3)_2NH$	$5,12\ 10^{-4}$	3,29	
Dimetil-amino-antipirină	$(CH_3)_2NC_{10}H_9ON_2$	$6,90\ 10^{-10}$	9,16	
Dimetil-benzil-amină	$C_6H_5CH_2$-$N(CH_3)_2$	8,501 0^{-5}	4,07	
Etil-amină	$C_2H_5NH_2$	$5,60\ 10^{-4}$	3,25	
Etilen-diamină	$(CH_2NH_2)_2$	$8,50\ 10^{-5}$	4,07	

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

1	2	3	4	5
o-Fenetidină	$C_6H_4NH_2O$-C_2H_5	$4,60\ 10^{-10}$	9,30	
p-Fenetidină	$C_6H_4NH_2O$-C_2H_5	$2,20\ 10^{-9}$	8,66	
Fenil-hidrazină	$C_6H_5NHNH_2$	$1,60\ 10^{-9}$	8,80	40
o-Fenilen-diamină	$C_6H_4(NH_2)_2$	$3,30\ 10^{-10}$	9,48	
p-Fenilen-diamină	$C_6H_4(NH_2)_2$	$K1 = 1,10\ 10^{-8}$ $K2 = 3,50\ 10^{-12}$	7,96 11,46	
Glicină	NH_2CH_2COOH	$2,26\ 10^{-12}$	11,65	
Guanină	$C_5H_5ON_5$	$8,40\ 10^{-12}$	11,08	
Metil-amină	CH_3NH_2	$4,38\ 10^{-4}$	3,36	
Metil-dietil-amină	$CH_3N(C_2H_5)_2$	$2,70\ 10^{-4}$	3,66	
α-Naftil-amină	$C_{10}H_7NH_2$	$8,36\ 10^{-11}$	10,08	
β-Naftil-amină	$C_{10}H_7NH_2$	$1,29\ 10^{-10}$	9,89	
Propio-nitril	$CH_3(CH_2)_2CN$	$1,80\ 10^{-15}$	14,74	
Novocaină	$C_{13}H_{20}O_2N_2$	$7,00\ 10^{-6}$	5,15	
Piperazină	$(CH_2)_4(NH)_2$	$K1 = 6,40\ 10^{-5}$ $K2 = 3,70\ 10^{-9}$	4,19 8,43	
Piperidină	$C_5H_{10}N$	$1,60\ 10^{-3}$	2,80	
Piridină	C_5H_5N	$1,40\ 10^{-9}$	8,85	
i-Propil-amină	$(CH_3)_2CHNH_2$	$4,30\ 10^{-4}$	3,37	
n-Propil-amină	$CH_3(CH_2)_2NH_2$	$3,90\ 10^{-4}$	3,41	
Roșu de metil	$(CH_3)_2NC_{13}H_9O_2N_2$	$3,00\ 10^{-12}$	11,52	18
Semi-carbazidă	NH2CONHNH2	$2,70\ 10^{-11}$	10,57	40
Tetrametilen-diamină	$NH_2(CH_2)_4NH_2$	$4,10\ 10^{-4}$	3,39	
Tiazol	C_3H_3NS	$3,30\ 10^{-12}$	11,48	
m-Toluidină	$C_6H_4CH_3NH_2$	$5,50\ 10^{-10}$	9,26	
p-Toluidină	$C_6H_4CH_3NH_2$	$3,30\ 10^{-10}$	9,48	

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

1	2	3	4	5
Trietil-amină	$(C_2H_5)_3N$	$5,65\ 10^{-4}$	3,25	
Trimetil-amină	$(CH_3)_3N$	$5,27\ 10^{-5}$	4,28	
Tripropil-amină	$(C_3H_5)_3N$	$5,00\ 10^{-4}$	3,30	
Tiouree	$CS(NH_2)_2$	$1,35\ 10^{-13}$	12,87	
Uree	$CO(NH_2)_2$	$1,50\ 10^{-14}$	13,82	
Urotropină	$(CH_2)_6N_4$	$1,40\ 10^{-9}$	8,87	
	Alcaloizi			
Aconitină	$C_{34}H_{47}O_{11}N$	$1,30\ 10^{-6}$	5,89	
Apomorfină	$C_{17}H_{17}O_2N$	$1,00\ 10^{-7}$	7,00	
Atrofină	$C_{17}H_{23}O_3N$	$4,50\ 10^{-5}$	4,35	
Brucină	$C_{23}H_{26}O_4N_2$	$K_1 = 9,00\ 10^{-7}$	6,05	
	$4H_2O$	$K_2 = 2,00\ 10^{-12}$	11,70	
Cafeină	$C_8H_{10}ON_4$	$4,10\ 10^{-14}$	13,39	40
Chinidină	$C_{20}H_{24}O_2N_2$	$K_1 = 3,5\ 10^{-6}$	5,46	
		$K_2 = 1,00\ 10^{-10}$	10,00	
Chinină	$C_{20}H_{24}O_2N_2$	$K_1 = 1,00\ 10^{-6}$	6,00	
		$K_2 = 1,30\ 10^{-10}$	9,89	
Cinconină	$C_{19}H_{22}ON_2$	$K_1 = 1,40\ 10^{-6}$	5,85	
		$K_2 = 1,10\ 10^{-10}$	9,96	
Cocaină	$C_{17}H_{21}O_4N$	$2,60\ 10^{-6}$	5,59	
Codeină	$C_{18}H_{21}O_3N$	$9,00\ 10^{-7}$	6,05	
Colchicină	$C_{22}H_{25}O_6N$	$4,50\ 10^{-13}$	12,35	
Coniină	$C_8H_{17}N$	$1,00\ 10^{-3}$	3,00	
Emetină	$C_{20}H_{40}O_4N_2$	$K_1 = 1,70\ 10^{-6}$	5,77	
		$K_2 = 2,30\ 10^{-7}$	6,64	
Fizostigmină (eserină)	$C_{15}H_{21}O_2N_3$	$K_1 = 7,6\ 10^{-7}$	6,12	
		$K_2 = 5,7\ 10^{-13}$	12,24	
Hidrastină	$C_{21}H_{21}O_6N$	$1,70\ 10^{-8}$	7,77	
Morfină	$C_{17}H_{19}NO_3$	$7,40\ 10^{-7}$	6,13	
Nicotină	$C_{10}H_{14}N_2$	$K_1 = 7,00\ 10^{-7}$	6,15	
		$K_2 = 1,40\ 10^{-11}$	10,85	
Papaverină	$C_{20}H_{21}O_4N$	$8,00\ 10^{-9}$	8,10	
Pilocarpină	$C_{11}H_{16}O_2N_2$	$K_1 = 7,00\ 10^{-8}$	7,15	
		$K_2 = 2,00\ 10^{-13}$	12,70	

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Anexa 5

Constantele de formare ale unor complecși

Ligand, L	Ion metalic	$\log\beta_1$	$\log\beta_2$	$\log\beta_3$	$\log\beta_4$	$\log\beta_5$	$\log\beta_6$
1	2	3	4	5	6	7	8
Liganzi anorganici							
Br^-	Ag^+	4,15	7,10	7,95	8,90	9,70	
	Bi^{3+}	2,30	4,45	6,30	7,70	9,30	9,40
	Cd^{2+}	1,56	2,10	2,16	2,53		
	Cu^{2+}	-0,55	-1,84				
	Fe^{3+}	-0,21	-0,70				
	Hg^{2+}	9,05	17,30	19,70	21,00		
	In^{3+}	1,20	1,80	2,50			
	Pb^{2+}	1,56	2,10	2,16	2,53		
	Sn^{2+}	0,73	1,14	1,34			
	Tl^+	0,92	0,92	0,40			
	Tl^{3+}	8,30	14,60	19,20	22,30	24,80	26,50
	Zn^{2+}	-0,60	-0,97	-1,70	-2,14		
Cl^-	Ag^+	3,40	5,30	5,48			
	Au^{3+}				26,00		
	Bi^{3+}	2,40	3,50	5,40	6,10	6,70	6,60
	Cd^{2+}	1,42	1,92	1,76	1,06		
	Cu^{2+}	0,98	0,69	0,55	0,00		
	Fe^{2+}	0,36	0,40				
	Fe^{3+}	0,76	1,06	1,00			
	Hg^{2+}	6,74	13,22	14,07	15,07		
	In^{3+}	1,42	2,23	3,23			
	Mn^{2+}	0,59	0,26	-0,36			
	Pb^{2+}	1,60	1,78	1,68	1,38		
	Pd^{2+}	3,88	6,94	9,08	10,42		
	Sn^{2+}	1,15	1,70	1,68			
	Th^{4+}	0,23	-0,85	-1,00	-1,74		
	Tl^+	0,46					
	Tl^{3+}	6,25	11,40	14,50	17,00	19,15	
	U^{4+}	0,52					
	UO_2^{2+}	1,60					
	Zn^{2+}	-0,72	-0,85	-1,50	-1,75		
CN^-	Ag^+		21,10	21,90	20,70		
	Au^+		38,3				

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

1	2	3	4	5	6	7	8
CN^-	Au^{3+}				56,00		
	Cd^{2+}	5,50	10,60	15,30	18,90		
	Cu^+		24,00	28,60	30,30		
	Fe^{2+}						35,40
	Fe^{3+}						43,60
	Hg^{2+}	18,00	34,70	38,50	41,50		
	Ni^{2+}				31,30		
	Pb^{2+}				10,30		
	Pd^{2+}				42,40	45,30	
	Tl^{3+}				35,00		
	Zn^{2+}				16,72		
CNO^-	Ag^+		5,00				
	Cu^{2+}	2,70	4,70	6,10	7,40		
	Ni^{2+}	1,97	3,53	4,90	6,20		
CO_3^-	UO_2^{2+}	15,57	20,70				
F^-	Al^{3+}	6,16	11,20	15,10	17,80	19,20	19,24
	Be^{2+}	5,.10	8,80	11,80			
	Cr^{3+}	4,40	7,70	10,20			
	Cu^{2+}	0,95					
	Fe^{2+}	<1,50					
	Fe^{3+}	5,21	9,16	11,86			
	Ga^{3+}	5,10					
	Hg^{2+}	1,03					
	In^{3+}	3,70	6,30	8,60	9,70		
	La^{3+}	2,.70					
	Mg^{2+}	1,30					
	Ni^{2+}	0,70					
	Pb^{2+}	<0,30					
	SbO^+	5,50					
	Sc^{3+}	6,20	11,50	15,50			
	Sn^{4+}						
	Th^{4+}	7,70	13,50	18,00			
	TiO^{2+}	5,40	9,80	13,70	17,40		
	UO_2^{2+}	4,50	7,90	10,50	11,80		
	Zn^{2+}	0,73					
	Zr^{4+}	8,80	16,10	21,90			
$Fe(CN)_6^4$	K^+	2,30					

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

1	2	3	4	5	6	7	8
$Fe(CN)_6^{4}$	Mg^{2+}	3,81					
	La^{3+}	5,06					
$Fe(CN)_6^{3}$	K^{+}	1,40					
	Mg^{2+}	2,79					
	La^{3+}	3,74					
I^{-}	Ag^{+}			13,85	14,28	14,15	
	Bi^{3+}				15,00	16,80	18,80
	Cd^{2+}	2,40	3,40	5,00	6,15		
	Hg^{2+}	12,87	23,80	27,60	29,80		
	In^{3+}	1,64	2,56	2,48			
	Pb^{2+}	1,30	2,80	3,40	3,90		
IO_3^{-}	Th^{4+}	2,90	4,80	7,15			
NH_3	Ag^{+}	3,40	7,40				
	Au^{+}		27,00				
	Au^{3+}				30,00		
	Ca^{2+}	-0,20	-0,80	-1,60	-2,70		
	Cd^{2+}	2,60	4,65	6,04	6,92	6,60	4,90
	Co^{2+}	2,05	3,62	4,61	5,31	5,43	4,75
	Co^{3+}	7,30	14,00	20,10	25,70	30,80	35,20
	Cu^{+}	5,90	10,80				
	Cu^{2+}	4,13	7,61	10,48	12,59		
	Fe^{2+}	1,40	2,20		3,70		
	Hg^{2+}	8,80	17,50	18,50	19,40		
	Mg^{2+}	0,23	0.08	-0.36	-1,10		
	Mn^{2+}	0,80	1,30				
	Ni^{2+}	2,75	4,95	6,64	7,79	8,50	8,49
	Tl^{+}	-0.90					
	Tl^{3+}				17,00		
	Zn^{2+}	2,27	4,61	7,01	9,06		
NH_2OH	Ag^{+}	1,90					
	Co^{2+}	0,90					
	Cu^{2+}	2,40	4,10				
	Zn^{2+}	0,40	1,00				
N_2H_4	Cd^{2+}	2,25	2,40	2,78	3,89		
	Co^{2+}	1,78	3,34				
	Cu^{2+}	6,67					
	Mn^{2+}	4,76					

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

1	2	3	4	5	6	7	8
N_2H_4	Ni^{2+}	3,18					
	Zn^{2+}	3,69	6,69				
NO_2^-	Cu^{2+}	1,20	1,42	0,64			
	Hg^{2+}				13,54		
	Pb^{2+}	1,93	2,36	2,13			
NO_3^-	Ba^{2+}	0,94					
	Bi^{3+}	0,96	0,62	0,35	0,07		
	Ca^{2+}	0,31					
	Ce^{3+}	0,21					
	Eu^{3+}	0,15	-0,40				
	Pb^{2+}	0,30	0,40				
	Sc^{3+}	0,55	0,08				
	Sr^{2+}	0,54					
	Th^{4+}	1,22	1,53	1,10			
	Tl^{3+}	0,90	0,12	1,10			
HO^-	Ag^+	2,30	3,60	4,80			
	Al^{3+}				33,30		
	Ba^{2+}	0,70					
	Be^{2+}		3,10				
	Bi^{3+}			12,40			
	Ca^{2+}	1,30					
	Cd^{2+}	4,30	7,70	10,30	12,00		
	Ce^{3+}	5,00					
	Ce^{4+}	13,30					
	Co^{2+}	4,10	9,20				
	Co^{3+}	13,30					
	Cr^{3+}	10,20	18,30				
	Cu^{2+}	6,00					
	Fe^{2+}	4,50					
	Fe^{3+}	11,00	21,70				
	Ga^{3+}	11,10					
	Hg^{2+}	10,30	21,70				
	Ir^{3+}	7,00					
	La^{3+}	3,90	4,10				
	Li^+	0,20					
	Mg^{2+}	2,60					
	Mn^{2+}	3,40					
	Ni^{2+}	4,60					

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

1	2	3	4	5	6	7	8
HO^-	Pb^{2+}	6,20	10,30	13,30			
	Sc^{3+}	9,10	18,20				
	Sn^{2+}	10,10					
	Sr^{2+}	0,80					
	Th^{4+}	9,70					
	Ti^{3+}	11,80					
	TiO^{2+}	13,70					
	Tl^+	0,80					
	Tl^{3+}	12,9	25,4				
	U^{4+}	12,00					
	VO^{2+}	8,00					
	Zn^{2+}	4,90			13,30		
	Zr^{4+}	13,80	27,20	40,20	53,00		
HOO^-	Co^{3+}	13,90					
	Fe^{3+}	9,30					
H_2O_2	TiO^{2+}	4,00					
	VO_2^+	4,50					
	Ca^{2+}	13,40					
	Co^{2+}	13,90					
	Cu^{2+}	14,90					
	Fe^{3+}	21,00					
	Mg^{2+}	13,60					
	Mn^{2+}	14,30					
	Ni^{2+}	13,80					
	Sr^{2+}	12,90					
	Zn^{2+}	14,10					
$P_2O_7^{4-}$	Ca^{2+}	5,00					
	Cd^{2+}	8,70					
	Cu^{2+}	6,70	9,00				
	K^+	2,30					
	Li^+	3,10					
	Mg^{2+}	5,70					
	Na^+	2,30					
	Ni^{2+}	5,80	7,20				
	Pb^{2+}		5,32				
	Sr^{2+}	3,26					
	Tl^+	1,70	7,20				
	Zn^{2+}	8,70	11,00				

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

1	2	3	4	5	6	7	8
$P_3O_{10}^{5-}$	Ba^{2+}	6,30					
	Ca^{2+}	6,31					
	Cd^{2+}	8,10					
	Co^{2+}	7,95					
	Cu^{2+}	9,.30					
	Fe^{2+}	2,54					
	K^{+}	2,80					
	La^{3+}	6,56					
	Li^{+}	3,90					
	Mg^{2+}	7,05					
	Mn^{2+}	8,04					
	Ni^{2+}	7,80					
	Sr^{2+}	5,46					
	Zn^{2+}	8,35					
$P_4O_{10}^{6-}$	Ca^{2+}	5,46					
	Cu^{2+}	9,44					
	La^{3+}	6,59					
	Mg^{2+}	6,04					
	Sr^{2+}	4,02					
S^{2-}	Ag^{+}	16,80					
	Hg^{2+}	53,00					
SCN^{-}	Ag^{+}		8,20	9,50	10,00		
	Au^{+}		25,00				
	Au^{3+}		42,00				
	Bi^{3+}	0,80	1,90	2,70	3,50	3,25	3,20
	Cd^{2+}	1,40	1,88	1,93	2,38		
	Co^{2+}	1,01					
	Cr^{3+}	2,52	3,76	4,42		4,62	4,23
	Cu^{+}		11,00				
	Cu^{2+}	1,70	2,50	2,70	3,00		
	Fe^{2+}	1,00					
	Fe^{3+}	2,30	4,20	5,60	6,40	6,40	
	Hg^{2+}		16,10	19,00	20,90		
	In^{3+}	2,60	3,60	4,60			
	Mn^{2+}	1,23					
	Ni^{2+}	1,20	1,60	1,80			
	Pb^{2+}	0,50	1,40	0,40	1,30		
	Zn^{2+}	0,50	1,32	1,32	2,62		

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

1	2	3	4	5	6	7	8
SO_4^{2-}	Ca^{2+}	2,30					
	Cd^{2+}	0,85					
	Ce^{3+}	1,63	2,34	3,08			
	Ce^{4+}	3,50	8,00	10,40			
	Co^{2+}	2,47					
	Cr^{3+}	1,76					
	Cu^{2+}	1,00	1,10	2,30			
	Eu^{3+}	1,54	2,69				
	Fe^{2+}	1,00					
	Fe^{3+}	2,23	4,26				
	In^{3+}	1,85	2,60	3,00			
	K^{+}	0,40					
	La^{3+}	1,45	2,46				
	Lu^{3+}	1,29	<2,50				
	Mg^{2+}	2,25					
	Mn^{2+}	2,30					
	Ni^{2+}	2,30					
	Sc^{3+}	1,66	3,04	4,00			
	U^{4+}	3,60	6,00				
	UO_2^{2+}	2,96					
	Th^{4+}	3,32	5,60				
	Y^{3+}	2,00	3,40	4,36			
	Zr^{4+}	3,70	6,50	7,60			
$S_2O_3^{2-}$	Ag^{+}	8,82	13,46	14,15			
	Ba^{2+}	2,33					
	Ca^{2+}	1,91					
	Cd^{2+}	3,94					
	Co^{2+}	2,05					
	Cu^{+}	10,30	12,20	13,80			
	Fe^{2+}	0,92					
	Fe^{3+}	2,10					
	Hg^{2+}		29,86	32,26	33,61		
	Mg^{2+}	1,79					
	Mn^{2+}	1,95					
	Ni^{2+}	2,06					
	Pb^{2+}	5,10	6,40				
	Sr^{2+}	2,04					
	Zn^{2+}	2,29					

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

1	2	3	4	5	6	7	8
Liganzi organici							
Acid	Ag^{+}		0.64				
acetic,	Ba^{2+}	1,15					
HL	Ca^{2+}	1,24					
	Cd^{2+}	1,61					
	Ce^{3+}	2,09	3,53				
	Cu^{2+}	1,67	2,65	3,07	2,88		
	Dy^{3+}	2,03	3,64				
	Er^{3+}	2,01	3,60				
	Fe^{3+}	3,20	6,10	8,30			
	Gd^{2+}	2,16	3,76				
	La^{3+}	2,02	3,26				
	Lu^{3+}	2,05	3,69				
	Mg^{2+}	1,40					
	Nd^{3+}	2,22	3,76				
	Ni^{2+}	1,43					
	Pb^{2+}	2,20	3,59				
	Pr^{3+}	2,18	3,63				
	Sm^{3+}	2,30	3,88				
	Sr^{2+}	1,19					
	Tb^{3+}	2,07	3,66				
	Tl^{3+}				15,40		
	Tm^{3+}	2,02	3,61				
	UO_2^{2+}	2,61					
	Y^{3+}	1,97	3,60				
	Yb^{3+}	2,03		3,67			
	Zn^{2+}	1,28	2,09				
Acetil-	Al^{3+}	8,60	16,50	22,30			
acetonă,	Be^{2+}	7,80	14,50				
HL	Cd^{2+}	3,84	6,70				
	Ce^{3+}	5,30	9,27	12,65			
	Co^{2+}	5,40	9,57				
	Cu^{2+}	8,31	15,60				
	Dy^{3+}	6,03	10,70	14,04			
	Er^{3+}	5,99	10,67	14,05			
	Eu^{3+}	5,87	10,35	13,64			
	Fe^{2+}	5,07	8,67				
	Fe^{3+}	9,80	18,80	26,40			

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

1	2	3	4	5	6	7	8
Acetil-	Ga^{3+}	9,05	17,40	23,10			
acetonă	Gd^{3+}	5,90	10,38	13,79			
	Hf^{4+}	8,70	15,40				
	Ho^{3+}	6,05	10,73	14,13			
	In^{3+}	8,00	15,10				
	La^{3+}	4,96	8,41	10,91			
	Lu^{3+}	6,23	11,00	14,63			
	Mg^{2+}	3,67	6,38				
	Mn^{2+}	4,24	7,35				
	Nd^{3+}	5,30	9,40	12,60			
	Ni^{2+}	6,06	10,77	13,09			
	Pb^{2+}	4,20	6,00				
	Pd^{2+}	16,70	27,60				
	Pr^{3+}	5,27	9,17	12,7			
	Sc^{3+}	0,00	15,20				
	Sm^{3+}	5,59	10,05	12,95			
	Tb^{3+}	6,02	10,63	14,04			
	Tm^{3+}	6,09	10,85	14,33			
	U^{4+}	8,60	17,00	23,40	29,50		
	UO_2^{2+}	7,66	14,15				
	Y^{3+}	6,40	11,10	13,90			
	Yb^{3+}	6,18	11,04	14,64			
	Zn^{2+}	5,07	9,02				
	Zr^{4+}	8,40	16,00	23,20	30,10		
N-acetil-	Ni^{2+}	5,10	9,25				
cisteină	Zn^{2+}	6,35	12,10				
H_2L							
Adenosin	Ba^{2+}	3,42					
5-tri-	Ca^{2+}	3,99					
fosfat	Co^{2+}	4,69					
(ATP)	Cu^{2+}	6,13					
H_4L	Mg^{2+}	4,22					
	Mn^{2+}	4,78					
	Ni^{2+}	5,02					
	Zn^{2+}	4,88					
α-Alanină	Ag^{+}	3,64	7,18				
	Ba^{2+}	0,80					
	Ca^{2+}	1,24					

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

1	2	3	4	5	6	7	8
α-Alanină	Cd^{2+}	5,13	7,82	9,16			
	Co^{2+}	4,82	8,48				
	Cu^{2+}	8,51	15,37				
	Fe^{2+}	7,03					
	Fe^{3+}	10,40					
	Mn^{2+}	3,24	6,05				
	Ni^{2+}	5,96	10,66				
	Pb^{2+}	5,00	8,24				
	Sr^{2+}	0,73					
	Zn^{2+}	5,21	9,54				
β-Alanină	Ag^{+}	3,44	13,83				
HL	Cd^{2+}		5,70	6,78			
	Co^{2+}	3,58					
	Cu^{2+}	7,10					
	Ni^{2+}	4,46	7,84	9,55			
	Zn^{2+}	3,90					
Alizarin	Be^{2+}	10.96					
Red S,	Zr^{4+}	49,00					
H_2L							
Anilină,L	Hg^{2+}	4,61	9,21				
Acid	Ag^{+}	1,86					
antranilic	Ce^{3+}	3,18					
HL	Cd^{2+}	1,83					
	Co^{2+}	1,56					
	Cu^{2+}	4,25					
	La^{3+}	3,14					
	Nd^{3+}	3,23					
	Ni^{2+}	2,12	3,59				
	Pb^{2+}	2,82					
	Pr^{3+}	3,22					
	Zn^{2+}	2,57					
Arsenazo	Dy^{3+}	83,00					
III, H_3L	Gd^{3+}	80,50					
	La^{3+}	81,20	42,50				
	Sm^{3+}	82,10					
	Yb^{3+}	81,90					

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

1	2	3	4	5	6	7	8
Acid	Ag^{+}	3,40	4,20				
benzoic,	Cd^{2+}	1,08	1,18	1,64	1,87		
HL	Cu^{2+}	3,30					
	Pb^{2+}		3,30				
	UO_2^{2+}	2,59					
	Zn^{2+}	2,35					
2,2'-	Ag^{+}	3,03	6,67				
Bipiridil	Cd^{2+}	4,12	7,62	10,22			
L	Co^{2+}	6,06	11,42	16,03			
	Cu^{2+}	8,00	13,60	17,08			
	Fe^{2+}	4,40	8,00	17,60			
	Hg^{2+}	9,64	16,74	19,54			
	Mn^{2+}	2,60	4,60	6,30			
	Ni^{2+}	7,13	14,01	20,54			
	Pb^{2+}	2,90					
	Zn^{2+}	5,30	9,83	13,63			
Calmagit	Ca^{2+}	6,10					
H_3L	Mg^{2+}	8,10					
Acid	Fe^{3+}	5,81	9,84				
cloranilic	Hf^{3+}	6,45		19,79			
H_2L	Ni^{2+}	4,02					
Crom	Be^{2+}	26,80					
Azurol S	Fe^{3+}	15,60					
H_4L							
Acid cro-	Al^{3+}	15,60	20,96				
motropic	Be^{2+}	16,34	28,19				
H_4L	Cu^{2+}	13,44					
	Th^{4+}	16,46	29,14				
	TiO^{2+}		40,50	56,40			
Acid	Al^{3+}	20,00					
citric	Cu^{2+}	18,00					
H_4L	Fe^{2+}	15,50					
	Fe^{3+}	25,00					
	Ni^{2+}	14,30					
	Zn^{2+}	11,40					
Cupfe-	La^{3+}			12,90			
rină	Th^{4+}		14,60		27,00		
	UO_2^{2+}		11,00				

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

1	2	3	4	5	6	7	8
Cisteină	Co^{2+}	9,30	17,00				
H_2L	$Co3^{2+}$	16,20	32,90				
	Cu^{2+}	19,20					
	Fe^{2+}	6,20	11,70				
	Hg^{2+}	14,21					
	Mn^{2+}	4,56					
	Ni^{2+}	9,24	19,04				
	Pb^{2+}	11,39					
	Zn^{2+}	9,04	17,54				
DCTA	Al^{3+}	17,60					
(acid 1,2-	Ba^{2+}	8,00					
diamino-	Ca^{2+}	12,50					
ciclo-	Cd^{2+}	19,20					
hexan-	Ce^{3+}	16,80					
tetra-	Co^{2+}	18,90					
acetic)	Cu^{2+}	21,30					
	Dy^{3+}	19,70					
	Er^{3+}	20,70					
	Eu^{3+}	18,60					
	Fe^{2+}	18,20					
	Fe^{3+}	29,30					
	Ga^{3+}	22,90					
	Gd^{3+}	18,80					
	Hg^{2+}	24,30					
	La^{3+}	16,30					
	Lu^{3+}	21,50					
	Mg^{2+}	10,30					
	Mn^{2+}	16,80					
	Nd^{3+}	17,70					
	Ni^{2+}	19,40					
	Pb^{2+}	19,70					
	Pr^{3+}	17,30					
	Sm^{3+}	18,40					
	Sr^{2+}	10,00					
	Th^{4+}	23,20					
	VO^{2+}	19,40					
	Y^{3+}	19,20					
	Zn^{2+}	18,70					

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

1	2	3	4	5	6	7	8
1,2-Di-	Cu^{2+}	10,50	19,60				
amino-	Hg^{2+}	23,51					
propan,L	Ni^{2+}	7,30	13,40				
	Zn^{2+}	5,70	10,60				
1,3-Di-	Ag^{+}	5,85					
amino-	Cu^{2+}	9,98	17,17				
propan,L	Ni^{2+}	6,39	10,78	12,01			
Dietanol-	Ag^{+}	3,48	5,60				
amină, L	Cd^{2+}		4,30	5,08			
	Cu^{2+}	18,20	19,80				
	Pb^{2+}		8,70	9,00			
	Zn^{2+}		6,60	8,08	9,11		
Acid	Er^{3+}	3,62					
dietil-	Gd^{3+}	2,71	4,67	5,71	6,56		
glicolic,	Ho^{3+}	3,07	5,16	6,46	7,30		
HL	Nd^{3+}	2,24	3,89	5,10	6,04		
	Pr^{3+}	2,31	3,80	4,80	5,39		
	Tb^{3+}	3,01	5,08	6,45	6,98		
	Yb^{3+}	3,10	5,36	6,67	7,76		
Acid	Ce^{3+}	3,78	6,32				
dietil-	Gd^{3+}	4,49	7,05				
malonic	La^{3+}	3,61	5,95				
H_2L	Lu^{3+}	4,69	7,40				
Dietilen-	Ag^{+}	6,10					
triamină	Cd^{2+}	8,45	13,85				
	Co^{2+}	8,10	14,10				
	Cu^{2+}	16,00	21,30				
	Fe^{2+}	6,23	10,36				
	Hg^{2+}		25,06	24,00			
	Mn^{2+}	3,99	6,82				
	Ni^{2+}	10,70	18,90				
	Zn^{2+}	8,90	14,50				
Acid	Ag^{+}	8,70					
dietilen-	Al^{3+}	18,51					
triamino	Ba^{2+}	8,80					
penta-	Bi^{3+}	35,40					
acetic	Ca^{2+}	10,60	12,60				
	Cd^{2+}	19,00	22,00				

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

1	2	3	4	5	6	7	8
	Ce^{3+}	20,50					
	Co^{2+}	19,00	22,50				
	Cu^{2+}	20,50	26,00				
	Dy^{3+}	22,80					
	Er^{3+}	22,70					
	Eu^{3+}	22,40					
	Fe^{2+}	16,00	19,00				
	Fe^{3+}	27,50					
	Ga^{3+}	25,40					
	Gd^{3+}	22,46					
	Hg^{2+}	27,00					
	Ho^{3+}	22,78					
	La^{3+}	19,43					
	Li^{+}	3,10					
	Lu^{3+}	22,40					
	Mg^{2+}	9,30					
	Mn^{2+}	15,50					
	Nd^{3+}	21,60					
	Ni^{2+}	20,00	25,40				
	Pb^{2+}	18,90	22,30				
	Pr^{3+}	21,07					
	Sm^{3+}	22,30					
	Tb^{3+}	22,71					
	Th^{4+}	28,78					
	Tl^{3+}	46,00					
	Tm^{3+}	22,72					
	Yb^{2+}	22,62					
	Zn^{2+}	18,00	22,40				
	Zr^{4+}	36,90					
Dimetil-	Co^{2+}	8,35	16,89				
glioximă	Cu^{2+}	9,05	18,50				
HL	Ni^{2+}		17,24				
	Pd^{2+}		34,10				
Ditizonă	Hg^{2+}		40,38				
H(HL)	Zn^{2+}		10,80				
EDTA	**Ag^{+}**	**7,30**					
H_4L	**Al^{3+}**	**16,13**					
	Ba^{2+}	**7,76**					

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

1	2	3	4	5	6	7	8
EDTA	Be^{2+}	9,27					
	Bi^{3+}	28,20					
	Ca^{2+}	10,70					
	Cd^{2+}	16,46					
	Ce^{3+}	15,98					
	Co^{2+}	16,31					
	Co^{3+}	36,00					
	Cr^{3+}	23,00					
	Cu^{2+}	18,80					
	Dy^{3+}	18,30					
	Er^{3+}	18,98					
	Eu^{3+}	17,35					
	Fe^{2+}	14,33					
	Fe^{3+}	25,10					
	Ga^{3+}	20,25					
	Gd^{3+}	17,37					
	Hg^{2+}	21,80					
	Ho^{3+}	18,74					
	In^{3+}	24,95					
	La^{3+}	15,50					
	Li^{+}	2,80					
	Lu^{3+}	19,83					
	Mg^{2+}	8,60					
	Mn^{2+}	14,40					
	Mo^{5+}	6,36					
	Na^{+}	1,66					
	Nd^{3+}	16,61					
	Ni^{2+}	18,60					
	Pb^{2+}	18,00					
	Pr^{3+}	16,40					
	Ra^{2+}	7,40					
	Sc^{3+}	23,10					
	Sm^{3+}	17,40					
	Sn^{2+}	22,10					
	Sr^{2+}	8,60					
	Tb^{3+}	17,90					
	Th^{4+}	23,20					
	Ti^{3+}	21,30					

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

1	2	3	4	5	6	7	8
	TiO^{2+}	17,30					
	Tl^{2+}	22,50					
	Tm^{2+}	19,32					
	V^{2+}	12,70					
	V^{2+}	25,90					
	VO^{2+}	18,77					
	Vo^{2+}	25,90					
	Y^{2+}	18,10					
	Yb^{2+}	19,54					
	Zn^{2+}	16,50					
	Zr^{2+}	29,9					
Acid	Ag^{2+}	7,06					
[(etliendi	Al^{2+}	13,90					
oxi)di-	Ca^{2+}	10,97					
etilendi-	Cd^{2+}	16,10					
nitro]te-	Co^{2+}	12,28					
traacetic	Cu^{2+}	17,71					
EGTA	Fe^{2+}	11,81					
H_4Y	Fe^{2+}	20,50					
	Hg^{2+}	23,20					
	La^{2+}	15,79					
	Mg^{2+}	5,20					
	Mn^{2+}	12,28					
	Na^{2+}	1,38					
	Ni^{2+}	11,82					
	Pb^{2+}	11,80					
	Zn^{2+}	12,91					
Negru eri	Ca^{2+}	5,30					
ocrom A,	Mg^{2+}	7,20					
H_3L							
Negru eri	Ca^{2+}	5,70					
ocrom B	Mg^{2+}	7,40					
H_3L	Zn^{2+}	12,50					
Negru eri	Ca^{2+}	5,30					
ocrom R	Mg^{2+}	7,60					
H_3L	Zn^{2+}	12,50					

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

1	2	3	4	5	6	7	8
Negru eri	Ba^{2+}	3,00					
ocrom T	Ca^{2+}	5,40					
H_3L	Cd^{2+}	12,74					
	Co^{2+}	20,00					
	Cu^{2+}	21,38					
	Mg^{2+}	7,00					
	Mn^{2+}	9,60	17,60				
	Pb^{2+}	13,19					
	Zn^{2+}	12,90	20,00				
Etilen-	Ag^{+}	4,70	7,70				
diamină	Co^{2+}	5,89	10,72	13,82			
(En), L	Cr^{3+}	16,50	36,00				
	Cd^{2+}	5,47	10,00	12,10			
	Cu^{+}		10,80				
	Cu^{2+}	10,55	19,60				
	Fe^{2+}	4,28	7,53	9,62			
	Hg^{2+}	14,30	23,30				
	Mg^{2+}	0,37					
	Mn^{2+}	2,73	4,79	5,67			
	Ni^{2+}	7,66	14,06	18,61			
	Zn^{2+}	5,71	10,37	12,09			
Feronă	Al^{3+}	7,60	14,70	20,30			
H_2L	Co^{2+}	6,70	10,87				
	Cu^{2+}	8,33	16,58				
	Fe^{3+}	8,90	17,30	25,20			
	Mn^{2+}	4,95	8,10				
	Ni^{2+}	7,70	13,96				
	Zn^{2+}	7,25	13,40				
HCOOH	Al^{3+}	1,78					
	Ba^{2+}	1,38					
	Ca^{2+}	1,43					
	Cd^{2+}	0,65	0,40	1,32			
	Cu^{2+}	1,57	2,22	2,05	2,45		
	Fe^{3+}	1,85	3,61	3,95	5,40		
	Mg^{2+}	1,43					
	Mn^{2+}	0,80					
	Pb^{2+}	0,78	1,20	1,43	1,18		
	Zn^{2+}	0,60	1,55	2,03	2,77		

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

1	2	3	4	5	6	7	8
Acid	Ba^{2+}	1,59					
fumaric	Ca^{2+}	2,00					
HL	Cu^{2+}	2,51					
	La^{3+}	3,04					
	Sr^{2+}	0,54					
Acid	Ba^{2+}	1,28					
glutamic	Ca^{2+}	1,43					
H_2L	Cd^{2+}	3,90					
	Co^{2+}	5,06	8,46				
	Cu^{2+}	7,85	14,40				
	Mg^{2+}	1,90					
	Ni^{2+}	5,90	10,34				
	Pb^{2+}	4,60	6,22				
	Sr^{2+}	1,37					
	Zn^{2+}	5,45	9,46				
Glicină	Ag^{+}	3,30	6,80				
HL	Ba^{2+}	0,77					
	Ca^{2+}	1,43					
	Cd^{2+}	4,14	7,46				
	Co^{2+}	4,70	8,50	11,00			
	Cu^{2+}	8,10	15,09				
	Fe^{2+}	4,30	7,80				
	Hg^{2+}	10,30	19,20				
	Mg^{2+}	3,44					
	Mn^{2+}	3,20	5,50				
	Ni^{2+}	5,80	10,70				
	Pb^{2+}	5,47	8,90				
	Sr^{2+}	0,90					
	Zn^{2+}	5,52	9,96				
Acid	Ba^{2+}	1,00					
glicolic	Ca^{2+}	1,59					
HL	Cu^{2+}	2,34	3,70	3,99	3,77		
	Eu^{3+}	3,00	5,70	7,79			
	In^{3+}	2,93	5,40				
HEDTA	Ag^{+}	6,71					
$H3\bar{L}$	Al^{3+}	14,40					
	Ba^{2+}	6,20					
	Ca^{2+}	8,50					

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

1	2	3	4	5	6	7	8
	Cd^{2+}	13,00					
	Ce^{3+}	14,20					
	Co^{2+}	14,40					
	Cu^{2+}	17,40					
	Dy^{3+}	15,34					
	Er^{3+}	15,40					
	Eu^{3+}	15,40					
	Fe^{2+}	12,20					
	Fe^{3+}	19,80					
	Ga^{3+}	16,90					
	Gd^{3+}	15,30					
	Hg^{2+}	20,10					
	Ho^{3+}	15,30					
	La^{3+}	13,50					
	Lu^{3+}	15,90					
	Mg^{2+}	7,00					
	Mn^{2+}	10,70					
	Nd^{3+}	14,90					
	Ni^{2+}	17,00					
	Pb^{2+}	15,50					
	Pr^{3+}	14,70					
	Sm^{3+}	15,40					
	Sr^{2+}	6,80					
	Tb^{3+}	15,40					
	Tm^{3+}	15,60					
	Y^{3+}	14,65					
	Yb^{3+}	15,90					
	Zn^{2+}	14,50					
Histidina	Cd^{2+}		10,20				
HL	Co^{2+}	6,67	11,90				
	Cu^{2+}	9,79	17,41				
	Hg^{2+}	20,62					
	Mn^{2+}	3,24	6,16				
	Ni^{2+}	8,50	15,19				
	Pb^{2+}	5,96	8,96				
	Zn^{2+}	6,40	11,95				

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

1	2	3	4	5	6	7	8
Acid	Ba^{2+}	0,36	0,51				
α-hidroxi	Ca^{2+}	0,92	1,42				
izobuti-	Cd^{2+}	1,24	2,16	2,19			
ric, HL	Co^{2+}	1,46	2,53				
	Cu^{2+}	2,74	4,34	4,38			
	Er^{3+}	3,00	5,70	7,57	9,00		
	Eu^{3+}	2,70	4,97	6,50	7,60		
	Gd^{3+}	2,79	4,98	6,50	7,65		
	Ho^{3+}	2,98	5,54	7,44	8,74		
	Lu^{3+}	3,18	6,04	8,07	10,00		
	Mg^{2+}	0,81	1,47				
	Mn^{2+}	0,96	1,54	1,56			
	Ni^{2+}	1,67	2,80	2,84			
	Pb^{2+}	2,03	3,20	3,22			
	Sm^{3+}	2,75	4,77	6,17	7,38		
	Sr^{2+}	0,55	0,73				
	Tm^{3+}	3,10	5,79	7,71	9,33		
	UO_2^{2+}	3,01	4,83	6,38			
	Yb^{3+}	3,13	5,87	7,94	9,72		
	Zn^{2+}	1,71	3,01				
8-Hidroxi	Ba^{2+}	2,07					
chinolină	Ca^{2+}	3,27					
HL	Cd^{2+}	7,20	13,40				
	Co^{2+}	9,10	17,20				
	Cu^{2+}	12,20	23,40				
	Fe^{2+}	8,00	15,00				
	Fe^{3+}	12,30	23,60	33,90			
	La^{3+}	15,85	16,95				
	Mg^{2+}	4,50					
	Mn^{2+}	6,80	12,60				
	Ni^{2+}	9,90	18,70				
	Pb^{2+}	9,02					
	Sm^{3+}	6,84		19,50			
	Sr^{2+}	2,89	3,191				
	Th^{4+}	10,45	20,40	28,90	38,80		
	UO_2^{2+}	11,25	21,00				
	Zn^{2+}	9,34	17,56				

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

1	2	3	4	5	6	7	8
Acid	Ba^{2+}	2,30					
8-hidroxi	Ca^{2+}	3,50					
chinolin	Cd^{2+}	7,70	14,20				
5-sulfo-	Ce^{3+}	6,05	11,05	14,95			
nic, H_2L	Co^{2+}	8,10	15,06	20,40			
	Cu^{2+}	11,90	21,90				
	Er^{3+}	7,16	13,30	18,56			
	Fe^{3+}	11,60	22,80				
	Gd^{3+}	6,64	12,37	17,30			
	La^{3+}	5,60	10,10	13,80			
	Mg^{2+}	4,06	7,63				
	Mn^{2+}	5,67	10,70				
	Nd^{3+}	6,30	11,60	16,00			
	Ni^{2+}	9,00	16,77	22,90			
	Pb^{2+}	8,50	16,10				
	Pr^{3+}	6,17	11,37	15,70			
	Sr^{2+}	2,75					
	Th^{4+}	9,56	18,29	25,90	32,00		
	UO_2^{2+}	8,50	15,70				
	Zn^{2+}	7,64	14,32				
Acid	Ba^{2+}	1,67					
imidodi-	Ca^{2+}	2,60					
acetic	Cd^{2+}	5,35	9,53				
(IDA)	Ce^{2+}	6,18	10,71				
H_2L	Co^{2+}	6,95	12,29				
	Cu^{2+}	10,55	16,20				
	Dy^{3+}	6,88	12,30				
	Er^{3+}	7,09	12,68				
	Eu^{3+}	6,73	12,11				
	Fe^{2+}	5,80	10,10				
	Gd^{3+}	6,68	12,07				
	Ho^{3+}	6,97	12,47				
	In^{3+}	9,54	18,41				
	La^{3+}	5,88	9,97				
	Lu^{3+}	7,61	13,73				
	Mg^{2+}	2,94					
	Nd^{3+}	6,50	11,39				
	Ni^{2+}	8,26	14,61				

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

1	2	3	4	5	6	7	8
	Pr^{3+}	6,44	11,58				
	Sr^{2+}	2,23					
	Sm^{3+}	6,64	11,82				
	Tb^{3+}	6,78	12,24				
	Tm^{3+}	7,22	12,90				
	UO_2^{2+}	8,93					
	Y^{3+}	6,78	12,03				
	Yb^{3+}	7,42	13,27				
	Zn^{2+}	7,03	12,17				
Acid	Ba^{2+}	0,34	0,42				
lactic	Ca^{2+}	0,90	1,24				
HL	Ce^{3+}	2,33	4,10	5,20			
	Co^{2+}	1,37	2,32	2,34			
	Cu^{2+}	3,02	4,84				
	Er^{3+}	2,77	5,11	6,70			
	Eu^{3+}	2,53	4,63	5,91			
	Fe^{3+}	7,00					
	Gd^{3+}	2,53	4,63	5,91			
	Ho^{3+}	2,71	4,97	6,55			
	Mg^{2+}	0,73	1,30				
	Nd^{3+}	2,47	4,37	5,60			
	Ni^{2+}	1,59	2,67	2,70			
	Pb^{2+}	1,98	2,98				
	Sm^{3+}	2,56	4,58	5,90			
	Sr^{2+}	0,53	0,69				
	UO_2^{2+}	2,76	4,43	5,77			
	Y^{3+}	2,53	4,70	6,12			
	Yb^{3+}	2,58	5,27	7,96			
	Zn^{2+}	1,61	2,85	2,88			
Acid	Ba^{2+}	2,26					
maleic	Be^{2+}	4,33	6,46				
H_2L	Ca^{2+}	2,43					
	Cd^{2+}	2,20	3,60	3,80			
	Cu^{2+}	3,40	4,90	6,20			
	In^{2+}	5,00	7,10	6,20			
	Ni^{2+}	2,00					
	Pb^{2+}	3,00	4,50	5,40			
	Zn^{2+}	2,00					

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

1	2	3	4	5	6	7	8
Acid	Cu^{2+}	3,59					
malic	Fe^{2+}	2,50					
H_2L	Fe^{3+}	7,10					
Acid	Al^{3+}	5,24	9,40				
malonic	Ba^{2+}	1,34					
H_2L	Be^{2+}	5,15	8,48				
	Ca^{2+}	1,85					
	Ce^{3+}	3,83	6,17				
	Cd^{2+}	2,51					
	Co^{2+}	2,98					
	Cr^{3+}	7,06	12,85	16,15			
	Cu^{2+}	5,55					
	Dy^{3+}	4,47	7,17				
	Er^{3+}	4,42	7,04				
	Eu^{3+}	4,30	6,99				
	Fe^{3+}			15,65			
	Gd^{3+}	4,32	6,97				
	Ho^{3+}	4,39	6,97				
	La^{3+}	3,69	5,90				
	Lu^{3+}	4,45	7,13				
	Mg^{2+}	1,95					
	Nd^{3+}	3,95	6,41				
	Ni^{2+}	3,30					
	Pb^{2+}	3,10					
	Pr^{3+}	3,91	6,30				
	Sm^{3+}	4,19	6,84				
	Tb^{3+}	4,44	7,15				
	Tm^{3+}	4,42	7,01				
	UO_2^{2+}	4,88	8,63				
	Y^{3+}	4,40	7,04				
	Yb^{3+}	4,53	7,27				
	Zn^{2+}	2,97					
Acid	Be^{2+}	1,64					
mandelic	Ce^{3+}	2,34	4,14				
HL	Eu^{3+}	2,70	4,90				
	Fe^{3+}	3,71					
	La^{3+}	2,24	3,94				
	Nd^{3+}	2,49	4,39				

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

1	2	3	4	5	6	7	8
	Pr^{3+}	2,43	4,27				
	Sm^{3+}	2,56	4,32				
	Th^{3+}	2,94	4,98	5,91			
	Zn^{2+}	1,48	2,41	3,59			
Acid	Ag^{+}	5,16					
nitrilo-	Al^{3+}	9,50					
triacetic	Ba^{2+}	4,72					
(NTA)	Be^{2+}	7,11					
H_3L	Ca^{2+}	6,33					
	Cd^{2+}	9,80					
	Ce^{3+}	10,80					
	Co^{2+}	10,40					
	Cu^{2+}	13,10					
	Dy^{3+}	11,74	21,15				
	Er^{3+}	12,03	21,29				
	Eu^{3+}	11,52	20,70				
	Fe^{2+}	8,80	12,20				
	Fe^{3+}	15,87	24,30				
	Ga^{3+}	25,81					
	Gd^{3+}	11,54	20,80				
	Hg^{2+}	14,60					
	Ho^{3+}	11,90	21,25				
	In^{3+}	22,40					
	La^{3+}	10,36	17,60				
	Mg^{2+}	5,36					
	Mn^{2+}	8,50					
	Nd^{3+}	11,26	19,73				
	Ni^{2+}	11,50					
	Pb^{2+}	11,39					
	Pr^{3+}	11,07	19,25				
	Sr^{2+}	4,91					
	Tb^{3+}	11,59	20,97				
	TiO^{2+}	12,30					
	Tm^{3+}	12,22	21,45				
	UO_2^{2+}	9,56					
	Y^{3+}	11,48	20,43				
	Yb^{3+}	12,40	21,69				
	Zn^{2+}	10,66					

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

1	2	3	4	5	6	7	8
Acid	Cd^{2+}	3,40	6,00				
nitrozo-R	Cu^{2+}	7,70	15,00				
H_3L	La^{3+}	4,37	7,83	11,84			
	Mn^{2+}	2,70					
	Ni^{2+}	6,90	12,50	17,30			
	Pb^{2+}	4,64	7,37				
	Y^{3+}	4,48	7,83	11,29			
	Zn^{2+}	4,50	7,10				
Acid	Al^{3+}		13,00	16,30			
oxalic	Ag^{+}	2,41					
H_2L	Be^{2+}	4,08	5,91				
	Ca^{2+}	3,00					
	Cd^{2+}	4,00	5,77				
	Ce^{3+}	6,52	10,48	11,80			
	Co^{2+}	3,72	6,03				
	Cu^{2+}	4,80	8,40				
	Eu^{3+}	4,77	8,72	11,40			
	Fe^{2+}		4,52	5,22			
	Fe^{3+}	7,53	13,64	18,49			
	Gd^{3+}	4,78	8,68				
	Hg_2^{2+}	6,98					
	Lu^{3+}	5,11	9,20	12,79			
	Mn^{2+}	3,82	5,25				
	Mn^{4+}	9,98	16,57	19,42			
	Ni^{2+}	4,10	7,20	8,50			
	Nd^{3+}	7,21	11,51				
	Pb^{2+}		6,54				
	Sc^{3+}			16,28			
	TiO^{2+}	6,60	9,90				
	Tl^{3+}			16,90			
	VO^{2+}		12,50				
	Zn^{2+}	3,88	6,40				
PAN,	Co^{2+}	12,50	24,16				
HL	Cu^{2+}	16,00					
	Eu^{3+}	12,39	13,80	34,23	43,68		
	Mn^{2+}	8,50	16,40				
	Ni^{2+}	12,70	25,80				
	Zn^{2+}	11,20	21,70				

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

1	2	3	4	5	6	7	8
PAR, HL	Al^{3+}	11,50					
	Cd^{2+}	21,60					
	Co^{2+}	10,00	17,10				
	Cu^{2+}	38,20					
	Dy^{3+}	10,60					
	Er^{3+}	10,10					
	Ga^{3+}	30,30					
	In^{3+}	9,60	19,20				
	Mn^{2+}	9,70	18,90				
	Nd^{3+}	9,80					
	Ni^{2+}	13,20	26,00				
	Pb^{2+}		26,60				
	Pr^{3+}	9,30					
	Sm^{3+}	10,10					
	Tl^{3+}	9,80	19,60				
	UO_2^{2+}	12,50	20,90				
	Y^{3+}	9,10					
	Yb^{3+}	10,20					
	Zn^{2+}		25,30				
1,10-fenantrolină	Ag^{+}	5,03	12,07				
	Ca^{2+}	0,70					
	Cd^{2+}	5,78	10,82	14,92			
	Co^{2+}	7,25	13,95	19,90			
	Cu^{2+}	9,25	16,00	21,35			
	Fe^{2+}	5,90	11,10	21,30			
	Fe^{3+}			14,10			
	Hg^{2+}		19,65	23,35			
	Mg^{2+}	1,20					
	Mn^{2+}	4,13	10,31	7,61			
	Ni^{2+}	8,80	17,10	24,30			
	Pb^{2+}	5,10	7,50	9,00			
	VO^{2+}	5,47	9,69				
	Zn^{2+}	5,65	12,35	17,55			
Fenol	Fe^{3+}	8,11					
	La^{3+}	1,51					
	UO_2^{2+}	5,80					
	Y^{3+}	2,40					

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

1	2	3	4	5	6	7	8
Acid	Ba^{2+}	2,33					
ftalic	Ca^{2+}	2,45					
H_2L	Cd^{2+}	2,50					
	Cr^{3+}	5,50	10,00	12,48			
	Cu^{2+}	3,10					
	Ni^{2+}	2,10					
	Zn^{2+}	2,20					
Acid	Ag^{+}	3,40	5,90				
picolinic	Ba^{2+}	1,65					
HL	Ca^{2+}	1,85					
	Cd^{2+}	4,55	8,16	10,76			
	Co^{2+}	5,74	10,44	14,09			
	Cr^{3+}	10,22					
	Cu^{2+}	7,95	14,95				
	Dy^{3+}	4,22	7,66	10,80			
	Er^{3+}	4,28	7,86	10,90			
	Eu^{3+}	4,07	7,48	10,60			
	Fe^{2+}	4,90	9,00	12,80			
	Fe^{3+}		12,80				
	Gd^{3+}	4,03	7,34	10,50			
	Hg^{2+}	7,70	15,40				
	La^{3+}	3,54	6,28	8,90			
	Mg^{2+}	2,20					
	Mn^{2+}	3,57	6,32	8,10			
	Nd^{3+}	3,88	6,92	10,00			
	Ni^{2+}	6,80	12,58	17,22			
	Pb^{2+}	4,58	7,92				
	Sr^{2+}	1,70					
	Zn^{2+}	5,30	7,62	9,92			
Acid	Al^{3+}	1,05	13,20				
picric	Ca^{2+}	2,48					
HL	Ce^{3+}	1,05		3,09			
	Cu^{2+}		2,70				
	Fe^{2+}	1,30		3,10			
	Mg^{2+}		2,43				
	Ni^{2+}		2,89				
	Zn^{2+}		2,92				

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

1	2	3	4	5	6	7	8
Piridină	Ag^+	2,01	4,16				
	Cd^{2+}	1,27	2,07				
	Co^{2+}	1,14	1,54				
	Cu^{2+}	2,41	4,29	5,43	6,03		
	Fe^{2+}	0,70			6,70		
	Hg^{2+}	5,10	10,00	10,40			
	Mn^{2+}	0,14					
	Ni^{2+}	1,78	2.83	22,00			
	Zn^{2+}	0,95					
Piridino-	Cu^{2+}	8,90	14,55				
2-ald-	Co^{2+}	8,60	17,20				
oximă	Fe^{2+}			24,85			
HL	Mn^{2+}	5,20	9,10				
	Ni^{2+}	9,40	16,5	22,00			
	Zn^{2+}	5,80	11,10				
Acid	Al^{3+}	4,87	6,91				
piridino-	Ba^{2+}	3,43					
2,6-di	Ca^{2+}	4,60	7,20				
carboxilic	Cu^{2+}		17,10				
H_2L	Fe^{3+}		16,74				
	Mg^{2+}	2,32					
	Sr^{2+}	3,80	5,50				
Piro-	Al^{3+}	16,56	32,20	45 85			
catechol	Be^{2+}	13,52	23,35				
H_2L	Cd^{2+}	7,70					
	Co^{2+}	8,32	14,74				
	Cu^{2+}	13,60	24,93				
	Fe^{2+}	7,95	13,49				
	Mg^{2+}	5,24					
	Mn^{2+}	7,47	12,75				
	Ni^{2+}	8,77					
	Zn^{2+}	9,54	17,51				
Acid	Mn^{2+}	1,26					
piruvic	Ni^{2+}	1,12	0,46				
	Zn^{2+}	1,26	1,98				
Pirocate-	Bi^{3+}	27,10	32,30				
col violet	Th^{4+}	23,40	27,80				

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

1	2	3	4	5	6	7	8
Acid	Ba^{2+}	1,20					
chinolin-	Ca^{2+}	1,42	4,41				
2-carbox	Cd^{2+}	4,12	10,95				
ilic	Co^{2+}	4,49	12,72				
HL	Cu^{2+}	5,91					
	Fe^{2+}	3,92	11,59				
	Mg^{2+}	1,37	3,92				
	Mn^{2+}	2,96	8,88				
	Ni^{2+}	4,95	10,73				
	Pb^{2+}	3,95	10,97				
	Sr^{2+}	1,24					
	Zn^{2+}	4,17					
Acid	Al^{3+}	14,10					
salicilic	Be^{2+}	12,37	22,00				
H_2L	Cd^{2+}	5,55					
	Co^{2+}	6,72	11,42				
	Cu^{2+}	10,60	18,45				
	Fe^{2+}	6,55	11,25				
	Fe^{3+}	16,48	28,16	36,84			
	Mn^{2+}	5,90	9,80				
	Ni^{2+}	6,95	11,75				
	Th^{4+}	4,25	7,55	10,00	11,55		
	TiO^{2+}	15,66	24,36				
	VO^{2+}	13,38					
	Zn^{2+}	6,85					
Solocro	Al^{3+}	18,40	31,00				
m							
Violet R	Ca^{2+}	6,60	9,60				
H_3L	Cr^{3+}		17,25				
	Cu^{2+}	21,60					
	Mg^{2+}	8,60	13,60				
	Ni^{2+}	15,90	26,35				
	Pb^{2+}	12,50	17,80				
	Zn^{2+}	13,50	20,90				
D-sorbi-	Be^{2+}	4,69	6,43				
tol, L	Ca^{2+}	1,20					
	Cr^{2+}	6,42	10,99	13,85			
	Cu^{2+}	2,93					
	Zn^{2+}	1,76					

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

1	2	3	4	5	6	7	8
Acid	Al^{3+}	13,20	22,80	28,90			
5-sulfo-	Be^{2+}	11,70	20,80				
salicilic	Cd^{2+}	4,65					
	Ce^{3+}	6,83	12,40				
	Co^{2+}	6,13	9,82				
	Cr^{3+}	9,56					
	Cu^{2+}	9,50	16,50				
	Er^{3+}	8,15	14,45				
	Eu^{3+}	7,87	13,90				
	Fe^{2+}	5,90	9,90				
	Fe^{3+}	15,00	25,80	32,60			
	Gd^{3+}	7,58	13,65				
	Lu^{3+}	8,43	15,46				
	Mn^{2+}	5,24	8,24				
	Ni^{2+}	6,40	10,20				
	Pr^{3+}	7,08	12,69				
	Sm^{3+}	7,65	13,58				
	UO_2^{2+}	11,14	19,20				
	Zn^{2+}	6,05	10,65				
Acid	Al^{3+}	6,35					
tartric,	Ba^{2+}	1,62					
H_2L	Bi^{3+}		11,30				
	Ca^{2+}	1,80					
	Cd^{2+}	2,80					
	Ce^{3+}	3,84	6,72	5,80			
	Co^{2+}	2,10					
	Cu^{2+}	3,20	5,10	5,80	6,20		
	Fe^{3+}		11,86				
	Ga^{3+}		9,76				
	In^{3+}	4,48					
	La^{3+}	3,68	6,37				
	Mg^{2+}	1,36					
	Pb^{2+}	3,80					
	Sc^{3+}	12,50					
	Sr^{2+}	1,65					
	TiO^{2+}		9,70				
	Zn^{2+}	2,68					

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Răspunsuri

1. a) +0,691 V; b) +0,200 V; c) +0,500 V; d) -0,190 V; e) +0,494 V.

2. a) -0,1690 V; b) -0,3135 V; d) -0,3048. **3.** a) -0,216 V; b) +0,710 V; c) +0,129 V; d) -0,107 V; e) +0,604 V; f) +0,876 V.

4. a) +1,2049 V; b) -0,6566 V; c) -1,366 V; d) -0,1380 V; e) +1,3935 V

5. Ce^{3+}, Cl^-, Br^-, H_3AsO_3, I^-, H_2S, Ni, K. **6.** $S_2O_8^{2-}$, H_2O_2, MnO_4^-, HClO, $Cr_2O_7^{2-}$,Cu^{2+}, Cd^{2+}, K^+. **7.** a) -0,487 V; b) -1,560 V. **8.** +0,213 V. **9.** -0,151 V **10.** -0,359 V

11. -0,680 V **12.** 4,55 M **13.** -0,219 V **14.** a) -0,219V; b) +0,606 V; c) -0,219V **15.** a) +0,7330 V; b) 0,7298 V

16. 0,206 g $CrCl_3$/L; **17.** a) -0,015 V; b) +0,6942 V; c) -0,046 V; d) -0,140 V **18.** a) +0,771 V; b) +0,519 V **19.** a) -1,004 V; b) +1,040 V; c) -0,377 V **20.** -0,1513 **21.** Cl_2 **22.** Cr^{3+}

23. $F_2 > Ce^{4+} > O_2 > Fe^{3+} > [Fe(CN)_6]^{3-} > H^+ > [Ag(CN)_2]^- > Cd^{2+} > Cr^{3+}$

24. **25.** a) stânga; b) stânga; c) stânga; d) dreapta; e) dreapta

26. a) +0,799 V; b) +0,186 V; c) + 0,046V; d) +0,470V

27. a) anod, 0,312V; b) anod, 0,098V; c) catod, 0,080V; d) anod, 0,318V; f) anod, 0,0591V **28.** - **29.** a) -0,336V, Cd este anod; b) -0,657 V, Ag este anod; c) +0,571 V, Ag este anod; d) -2,121 V, Zn este anod; e) +0,177V, $Ag|AgCl_{(s)},KCl(0,01M)$ este anod

30. a) -0,1856 V, Pt este anod; b) +0,5225V, ENC-anod; c) +0,1,5435V, Cd este anod; d) -0,3878V, Ni este anod; e) +0,2212V, electrodul de hidrogen este anod. **31.** $\varepsilon^o_{H_2O_2,H_2O} = +1,770V >> +0,5355\ V = \varepsilon^o_{I_2,I^-}$; reacția se va produce de la dreapta la stânga, lucru care poate fi dedus și din valoarea $K = 10^{16,903}$ $2(0,5355 - 1,770) = 1,8\ 10^{-42}$; b) $\varepsilon^o_{AgBr,Ag} = +0,095V >> -0,763V = \varepsilon^o_{Zn^{2+},Zn}$, reacția se produce de la

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

dreapta la stânga; c) $\varepsilon^{o}_{Ag^+,Ag}$ = +0,7994V>>-0,295V = $\varepsilon^{o}_{M^{3+},M^{2+}}$, reacția decurge de la dreapta la stânga, d) $\varepsilon^{o}_{Ce^{4+},Ce^{3+}}$ = 1,740V>>0,336 = $\varepsilon^{o}_{[Fe(SCN)6]^{3-},[Fe(SCN)6]^{4-}}$; reacția se produce de la dreapta la stânga.

32. a) -0,046V; b) -0,365V; c) +1,218; d) +1,218V; e) +0,05916V; f) -0,708V **33.** c) +0,208V, anod; **34.** - **35.** a) -0,046V; b) -0,365V; c) -0,314V; d) +0,177V; e) +2,130V; f) +0,233V; g) +0,522V **36.** a) +1,070V; b) Cu(+) catod, Zn(-) anod; c) K = 1,57 10 37; d) ε_{Zn} = ε_{Cu} = 0,782V **37.** +0,062V; **38.** x = 0,01 M; y = 0,1 M; a:b = 2:1; **39.** a) +0,740 V; b) +0,431 V; **40.** 0,212 M **41.** ε_1 = +1,520 V; ε_2 = 0,712 V; ε_{cel} = +0,810 V; $\varepsilon_{cel,ech}$ = 0,000 V; **42.** -0,590 V; **43.** 3,64; **44.** 1,00% Fe^{2+}; **45.** x=0,200M ;**46.** a) +0,8367 V; 1,94 10^{25}; b) +0,8417 V; 5,72 10^{20}; c) +0,2941 V; 7,5 10^{38}; d) -0,4027 V; 1,5 10^{-22}; e) +0,5090 V; 4 10^{8}; **47.** - **48.** +0,570 V; **49.** b) +0,570 V; **50.** 0,02 mg; **51.** a) 1,2 10^{-4} M; b) +0,320 V; c) 4 10^{-6} M; d) 410-6 M; **52.** -0,949 V; **53.** - **54.** - **55.** +0,910 V. **56.** a) I_2; b) $S_2O_3^{2-}$; c) 861C; d) 14,3 A; **57.** a) +1,641 V; b) -0,765 V; c) +1,092 V; **58.** -0,575 V; **59.** d) 0,143 M; **60.** a) Pt|Cr2+,Cr3+||Tl+|Tl; b) 0,074 V; d) Pt; **61.** a) ε_{cel} = +0,899 V; K_{ech} = 2,32 10^{-38}, spontan; c) ε_{cel} = +0,076 V; K_{ech} = 7,1 10^{38}, spontan; **62.** b) 1,1 10^{16}; c) -0,023 V;d) ΔG 11 kJ; e) 0,24; f) 4,3 10^{20}; g) 5 10^{40}; **63.** ε_{cel} = +0,391 V; K_{ech} = 3,3 10^{7}; **64.** a) 0,167; b) 2 10^{21}; c) 310^{22}; d) 4,2 10^{13}; e) 4,4 10^{40}; **65.** 1,66 10^{6} sau $[Cu^{2+}]$ = 1,00 M. **66.** 1,20 10^{83}; **67.** 8,70 10^{40}; **68.** 5,00 10^{56}; **69.** - **70.** $[Ag^+]$ = 2,6 10^{-16} și Kps = 3,3 10^{-17}; **71.** 1,8 10^{-4}; **72.** - **73.** - 0,984 V; **74.** - **75.** a) 2,4 10^{-18}; b) 1,8 10^{-10}; c) 1,1 10^{-10}; d) 1,2 10^{-12}; e) 1,3 10^{-23}; f) 3,1 10^{-13}; g) 1,7 10^{-8}; **76.** 1,6 10^{-19};

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

77. 8,6 10^{-17}; **78.** 1,8 10^{-10}; **79.** 0,760;**80.** 6,6 10^{-4};
81. **82.** 1,75 10^{-3}; **83.** 1,90 10^{-5}; 84. 1,60 10^{-5};
85. 6,6 10^{-4}; **86.** 4,8 10^{-9}; **87.** 1,80 10^{-19}; **88.** 4,80 10-9;
89. - **90.** - **91.** - **92.** +0,117 V; **93.** -
94. -1,104 V; **95.** - **96.** 1,25 10^{-4} M; **97.** -0,184;
98. 1,70 10^{-4}; **99.** +0,101 V; **100.** - **101.** - **102.** -
103. +0,117 V; **104.** +0,3012 V; **105.** ε^o = -0,315 V și Kps = 2 10^{-11}; **106.** a) -0,108 V; 6 10^{-19}; b) -0,470 V; 10^{-16}; c) -3,735 V; 2 10^{126}; d) +0,460 V; 3 10^{48}; e) +0,782 V; 2 10^{13}; f) +0,703 V; 1 10^{-12};
107. 8,0 1023; **108.** -0,219 V; **109.** - **110.** - **111.** c) +0,066 V; **112.** a) 10^{48}; b) 8,5 10^{-7}; c) 1,9 10^{-6};d) 2,4 10^{5}; **113.** a) -0,453 V; c) -0,039 V; -0,229 V;**114.** - **115.** a) 3,89; b) 8,37; c) 11,43;**116.** - **117.** - **118.** 2,00; **119.** ε_{cel} = +0,2412 + 0,05916pH; **120.** a) 9,25; b) +0,5026 V; **121.** 1,00 10^{14};
122. ε_{cel} = 0,458 - 0,05916pH

0	1	2	3	4	5	6	7	8
0,458	0,339	0,340	0,281	0,221	0,162	0,103	0,044	-0,015

123. -0,018 V; **124.** 5,00; **125.** 4,60; **126.** -0,133 V;
127. -0,153 V; **128.** 5,00; **129.** x =3,7 %; **130.** +0,072 V;
131. - **132.** a) +0,210 V; **133.** - **134.** 8,710-6 M;
135. - **136.** 1,14 10^{-4} M; **137.** - **138.** -
139. 0,0795 %; **140.** 5,70 10^{-5} I/mL; **141.** a) 3 10^{-5} M; b) 4 10^{-5} M; **142.** - **143.** - 144. 5 10^{-4}; **145.** a) +0,1854 V; b) 1,3 10^{-5} M; **146.** a) +0,003 V; b) +0,007 V; **147.** 0,8 mM ≡ 11,2 mg ≡ 3,59 % N; **148.** a) +0,1854 V; b) 6,5 10^{-7} M; **149.** a) -0,407 V; b) 1,5 10^{-2} M; c) 1,5 10^{-2} M; **150.** +0,0296 V; **151.** 1,4 10^{-4}M;
152. ε = 0,1202 + 0,0288log{[Ca^{2+}] + 6 10^{-4}[Mg^{2+}]}

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

153. a) 1,13 10^{-4}; b) 4,8 10^{-4}; **154.** - **155.** - **156.** 5,48 10^{-6} M ; pCa = 5,26; **157.** - **158.** - **159.** 16,11%;

160. 3,625 mg L^{-1}; **161.** - **162.** 3,00%; **163.** -

164. 0,0133 M; **165.** 5,6 01^{-4} M; 1,22 M; 0,015 M; **166.** eroare relativă = 5%; **167.** a) ±0,8%; b) +0,13 mV; **168.** 0,00411 g;

169. 1,517; **170.** 4,7438; **171.** 1,047 10^{-2} M; 0,3387 g $NaNO_3$;

172. 70,17%; **173.** 0,0654; **174.** 1,42% $NaNO_3$;

175. **176.** 0,0015 M; **177.** 1,40 10^{-5} M; **178.** - **179.** -

180. -0,056V/pH; **181.** 4,6 10^{6} M; **182.** 3,0%; **183.** a) 1,35 10^{-7} M; b) Kps = 1,8 10^{-4}; **184.** - **185.** - **186.** -

187. +0,295 **188.** - **189.** a) +0,210V; b) 9,28;

190. a) 0,516V; b) +0,387V; c) +0,270V; **191.**

V, mL	ε_{cel}, V	V, mL	ε_{cel} V
5,00	-0,053	49,00	+0,025
10,00	-0,043	50,00	+0,980
15,00	-0,036	51,00	+1,100
25,00	-0,025	55,00	+1,140
40,00	-0,007	60,00	+1,160

192. -. **193.**

V, mL	ε_{cel}, V	V, mL	ε_{cel}, V
0,00	0,405		
10,00	0,414	25,00	0,496
20,00	0,430	25,10	0,525
24,00	0,452	26,00	0,584
24,90	0,481	30,00	0,624

194. a) K_1/0,0333; b) K_{Cl}/0,020; d) 2,2 10^{6};

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

195. 0,493; 0,519; 0,529; 0,539; 0,585; 0,647; 1,070; 1,150; 1,160; 1,170 V; **196.** a) -0,031 V; b) 0,047 V; **197.** [A] = 9,11 10^{-3} M; **198.** a) 2,33 10^{-7} mol Fe^{3+}; b) 5,83 10^{-5}M; **199.** 23,40 mL; **200.** **201.** **202.** **203.** **204.** $\varepsilon_{1/2}$ pentru analiza calitativă și i_d pentru analiza cantitativă. **205.** - **206.** La curba a) intensitatea curentului scade până la echivalență deoarece Pb^{2+} este redusă la Pb(Hg) la -0,80V. După echivalență, excesul de $Cr_2O_7^{2-}$ poate fi redus și deci curentul crește. Curba b) dă un curent aproape nul până la echivalență deoarece Pb^{2+} nu se reduce la 0,000V (vs. ESC); după echivalența $Cr_2O_7^{2-}$ este redus la 0,000 V (vs. ESC). **207.** Similar 206. **208,** 0,0083M; **209.** 4,07 10^{-4} M;**210.** 0,73 μg; **211.** 7,20 μA; **212.** z = 2; $\varepsilon_{1/2}$ = -0,500 V; reversibilă; **213.** a) curba de calibrare; b) adaosul standard; c) adaosul standard; d) curba de aclibrare; **214.** 3,58; 8,7 10^{-6} cm^2 s^{-1} **215.** 3,25 μm; **216.** a) 405 s; b) 7 s; **217.** 0,1116 % Fe; **218.** - **219.** - **220.** - **221.** 0,876 mg/mL; **222.** 0,780 g; **223.** 0,0769 (±0,0032) mM; **224.** 2,371 (±0,0024) mM; **225.** 0,760 ppm; **226.** 107 ppb; **227.** $\beta_3 = 9\ 10^{11}$; **228.** - **229.** 3010s; **230.** - **231.** - **232.** - **233.** a) 2,49 10^{-2} N; b) 9,34 mg; c) 0,558 mL $H_{2(g)}$; **234.** 0,1116 % Fe; **235.** 4,65 ppm SO_2; **235.** 7,70 mg N; **237.** - **238.** - **239.** - **240.** - **241.** 70 ppb; **242.** a) aproximativ 14:1; **243.** 7,1 ppm; **244.** - **245.** - **246.** - **247.** G = 0,431 Ω^{-1}; **248.** Λ = 0,388 Ω^{-1}; **249.** 1 10^{-5} N; 3 10^{-5} N; 1,5 10^{-4} N; **250.** a) Λ = 6,73; b) α = 0,0176; Ka = 6,3 10^{-6}; **251.** 2033 Ω **252.** 1,81 10^{-6} $\Omega^{-1}cm^{-1}$; 1,72 10^{-10}; **253.** - **254.** - **255.** **256.** 1 10^{-5} N; 3 10^{-5} N; 1,5 10^{-5} N; **257.** 890 ppm; **258.** a) 25 cm^{-1}, rezistența soluției va varia între 73 și 86 Ω; b) 100 μmho; **259.**

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

0,0175 N; **260**. 2,4% hidrocarbo. . în .:col; 1,5% glicol în hidrocarbonat; **261**. 12,4% (%vol) **262**. - **263**. - **264**. **265**. - **266**. - **267**. - **268**. a) 5,088 10^{14} Hz; b) 9,615 10^{13} Hz; c) 8,053 10^{14} Hz; d) 1,428 10^{8} Hz;**269**. a) 3,505 10^{8} cm^{-1}; 1,051 10^{15} Hz; b) 1,038 10^{15} Hz; c) 1,910 10^{-9} m; 5,235 10^{10} cm^{-1}; 1,044 10^{16} Hz; d) 44,444 cm^{-1};**270**. - **271**. a) 5,405 10^{11} Hz; b) 1,801 10^{5} cm^{-1}; c) 3,596 10^{-22} g; **272**. a) 5,83010^{14} Hz; b) 1,943 10^{8} cm^{-1}; c) 0,5145 μm; d) 2,341 eV; **273**. a) 0,6792; 67,92%; b) 0,1158; 11,58%; c) 0,9462; 94,62%; d) 0,0439; 4,39%; e) o,1592; 15,92%; f) 0,2182; 21,82%; **274**. a) 0,3670; 0,4353; b) 0,2941; 0,5316; c) 0,8100; 0,0915; d) 0,0439; 1,3575; e) 0,6430; 0,1917; f) 0,5000; 0,3010; **275**. a) mL $\mu g^{-1}cm^{-1}$; b) g cm^{-1}; c) L $g^{-1}cm^{-1}$; d) mL $mg^{-1}cm^{-1}$; **276**. - **277**. 61350 L $g^{-1}cm^{-1}$; **278**. 6,48 10^{3} L $mol^{-1}cm^{-1}$; **279**. 1,75 10^{-4} M; **280**. 0,1875; **281**. 852 L $mol^{-1}cm^{-1}$, în ambele celule; **282**. 855 L $mol^{-1}cm^{-1}$; **283**. 6,55 10^{-5} M; 284. Nu. Raportul absorbanțelor la cele două lungimi de undă este diferit; **285**. 0,5786; **286**. 6,62 10^{-9} M; **287**. - **288**. a) 0,503; b) 7,25 10^{4} L $mol^{-1}cm^{-1}$; c) 1,26; d) 1,99 cm; **289**. - **290**. 0,501;**291**. - **292**. a) 0,574; b) 0,86 %; c) 2,61 10^{-5}; d) 0,76 %; **293**. 6,20 ppm; **294**. **295**. - **296**. 6,3 mg L^{-1}; **297**. - **298**. - **299**. a) 6,97 10^{-5} M; b) 6,97 10^{-4} M; c) 1,02 mg; **300**. a) 210 L $g^{-1}cm^{-1}$; b) 3,15 10^{4}L $mol^{-1}cm^{-1}$; c) 0,0298 mg; d) 1,19 ppm; **301**. 0,260%Ca. **302**. 0,633 % Mn; **303**. a) 7,8 10^{-3} M; b) 7,8 10^{-4} M; c) 1,63 10^{3} L $mol^{-1}cm^{-1}$; **304**. - **305**. a) 1800 L mol^{-1} cm^{-1}; b) 0,0114; c) 2,581 M sau 40,8 ppm; d) 0,201 sau 20,10 %; e) 0,396 sau 39,60 %; **306**. **307**. V_A = 2021,4 mL; V_B = 478,6 mL; m = 35,5 mg; **308**. - **309**.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

310. 36,2 μg/mL; **311.** - **312.** - **313.** - **314.** [X] = 8,03 10^{-5} M; [Y] = 2,62 10^{-3} M; **315.** Diagrama Scatchard este reprezentarea grafică ΔA/[X] în funcție de ΔA;

Experiment	ΔA	ΔA/[X]	Experiment	ΔA	ΔA/[X]
1	0,090	20360	7	0,627	7646
2	0,181	19890	8	0,713	5021
3	0,271	16940	9	0,793	2948
4	0,361	14620	10	0,853	1453
5	0,450	12610	11	0,904	93,6
6	0,539	9764			

Punctele 2-10 se înscriu rezonabil pe o linie dreaptă a cărei pantă este 2,72 10^{-4} M^{-1}, dând K = 2,72 10^{-4}; **316.** - **317.** - **318.** - **319.** - **320.** - 321. a) CaR_3^{2+}; b) 5,6 10^{16}; **322.** a) $FeSCN^{2+}$; b) 888 L $mol^{-1}cm^{-1}$; c) 3,49 10^3; **323.** $Fe(Ph)_3^{2+}$; **324.** - **325.** $Cu(Q)_2^+$; **326.** 1:3, deci ML_3; **327.** - **328.** **329.** b) HIn^+ este roșu-orange; In este violet; c) ≈440 nm; d) $A_\lambda = (A_{pH_1} + A_{pH_{13}})/2$; e) 493 nm; **330.** 6,25; **331.** 1:1,95, deci ZnL_2; **332.** 2,5 10^{-6}; **333.** 1,0 10^{-5}; **334.** 1,0 10^{-5}; **335.** 4 10^{-21}; **336.** 4 10^{-6}; **337.** 3,3 10^{-6}; **338.** 7,1 10^{14}; **339.** a) 210 L g^{-1} cm^{-1}; b) 3,15 10^4 L $mol^{-1}cm^{-1}$; c) 0,0298 mg; d) 1,19 ppm; **340.** 0,260 % Cu; **341.** 70 ppm; **342.** a) aproximativ 14:1; **343.** 7,1 ppm; **344.** 0,020 %; **345.** - **346.** - **347.** 263 ppm; **348.** 7,3 mg/100 mL și 1,12 10^{-3} M; **349.** 9,33 mg; **350.** - **351.** 0,128 mg/L; **352.** b) 204 μg/mL; **353.** 1,64 μg/mL; **354.** 8,33 10^{-5} M; 355. 17,4 μg/mL; **356.** b) 1,84 μg/mL; **357.** a) 283 kJ/mol; b) 3,67 10^{-6}; c) 8,4 %; **358.** a) i_1<45°; b) A<90°; **359.** **360.** a) λ' = 915 nm; b) λ" = 3415 nm; c) K'_{max} = 11 și $K"_{max}$ = 3; **361.**

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

a) $l = 2\ \mu m$; $k_{max} = 4$; c) $n = (2)^{1/2}$; d) $i < 21°28'$; **362.** a) 2496,5 A; b) 832,2 A; 0,84 A $< \Delta\lambda <$ 1,25 A; **363.** 60 kV; **364.** $\sigma_{Mg} = 0.905$; $\sigma_{Al} = 0,915$; $\sigma_{Si} = 0,927$; **365.** 56,325 pm; **366.** $\lambda = 4/[3R(Z-1)^2]$; $\lambda_{Al} =$ 844 pm; $\lambda_{Co} = 180$ pm; $\Delta E = 4,95$ keV; **367.** -

368. - **369.** $\lambda = 2287$ A, care corespunde liniei K_α a cromului;

370. 1,2 ppb Ni; 2,2ppb Pb; 5,0 ppb Zn; **371.** $R_1/R_2 = m_{35}/m_{37} =$ 0,973; **372.** 0,7996 cm; **373.** - **374.** - **375.** sec-butil-amină;

376. cetona 1: 3-metil-2-pentanonă; cetona 2: 2-metil-3-pentanonă;

377. acid perbromic ($HBrO_4$); **378.** $C_2H_2^+$:6,7 10^{-7}s; $C_6H_5^+$:1,44 s; $C_6H_6^+$:1,15 10^{-6} s.

VERIFICAT 2017

VERIFICAT 2017

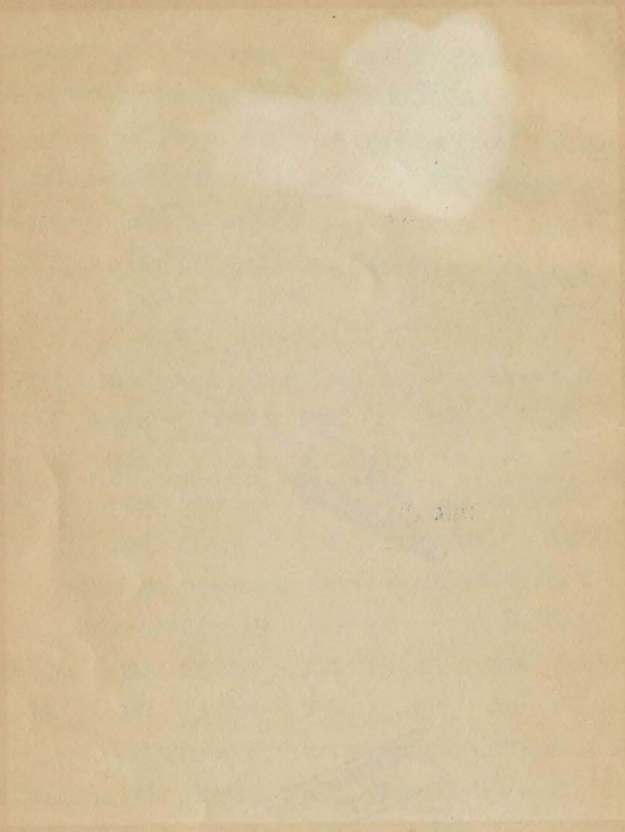
BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITARĂ BUCUREȘTI

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tiparul s-a efectuat sub c-da nr. 150/1994
la Tipografia Editurii Universităţii Bucureşti

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro



https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

DATA
RESTITUIRII

-6. IUN. 2003		
16 FEB. 2004		
16. FEB. 2004		
31 IAN. 2018		

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

ISBN 973-575-006-6

Lei 4440

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro